



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM**

# MÉMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

*Spécialité : Chimie Macromoléculaire*

Par :

**Mlle MEBARKI Zeyneb**

Sur le thème

---

## **Préparation des Composites Bentonites /Polymères Application à la Rétention des Colorants**

---

Soutenu publiquement le 25 juin 2018 à Tlemcen devant le jury composé de :

M <sup>r</sup> MEDJAHED Kouider	Professeur	Université de Tlemcen	Président
M <sup>r</sup> MANSRI Ali	Professeur	Université de Tlemcen	Examinateur
M <sup>me</sup> MANSRI Asma	Maître de Conférences B	Université de Tlemcen	Examinatrice
M <sup>r</sup> BOURAS Brahim	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Encadreur
M <sup>r</sup> BENABADJI Ismet	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Co-encadreur

## **Remerciements**

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Recherche Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) de la Faculté des Sciences de à l'Université de Tlemcen, sous la direction de Monsieur le Professeur Mansri Ali.*

*Tout d'abord je tiens à remercier le professeur Mansri Ali Directeur du laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire pour que je puisse améliorer mes connaissances et mon savoir-faire.*

*J'exprime mes sincères remerciements à mon encadreur monsieur Mr. Bouras Brahim Maitre de conférence classe A à l'université de Tlemce de son encadrement, sa disponibilité, ses précieux conseils et la confiance qu'il m'a toujours témoignée m'ont été d'une grande aide.*

*Je remercie également monsieur Benabadji Kamel Ismet Maitre de conférence classe A pour m'avoir fait l'honneur d'être mon Co-encadreur de ce mémoire de master.*

*Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury, le professeur Mansri Ali et Mme Mansri Asma Maitre de conférence classe B à l'université de Tlemcen en tant qu'examineurs et Mr. Medjahed Kouider professeur à l'université de Tlemcen tant en que président de jury, pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions .*

*Ma reconnaissance va également vers Mr. Tanouga Lahcène Professeur à l'ESSA de Tlemcen qui a contribué à notre formation dans le domaine des polymères durant toute la période.*

*Un grand merci à Mr. Baouch Zakaria pour les conseils et l'aide qu'ils m'ont fourni au cours de la réalisation de mon travail.*

*Mes remerciements vont à tous les membres de l'équipe de formation de (LAEPO) pour leurs aides, leur soutien moral et pour leurs encouragements.*

*Je remercie chaleureusement mes camarades de formation, Belaid Abdelali, Lamraoui Hanane, Liazid Abdellia, Mezoudji Salima, Dékfili Ferial, Yousfi Fatima, Merad boudia Sanaa, Mehiaoui Leila, Bouabdallah Fouzia pour m'avoir encouragées à tout moment, et pour tous les moments agréables passés ensemble .*

*J'adresse un remerciement spécial à mes parents, mon frère Zakaria, mes sœurs Hadjer et Sarah qui m'ont toujours encouragé dans la poursuite de mes études, ainsi pour leur aide, leur compréhension et leur soutien. Sans eux, je n'en serais pas là*

*Merci à tous et toutes*

*Mebarkı Zeyneb*

## *Dédicaces*

*A ma grande famille avec tous mes sentiments de respect, d'amour et de gratitude, je cite en particulier :*

*Mes grands-mères*

*Mon très cher père*

*Ma très chère mère*

*Mon frère*

*Mes sœurs*

*A toute mes amies et mes collègues le long de mes études*

*A tous qui sont chers pour moi*

# Sommaire

<b>Introduction Générale</b> .....	1
Références .....	4
<b>Chapitre I Rappels Bibliographiques</b>	
<b>Partie 1</b> Généralité sur le système Bentonite, Acrylamide et Bis-acrylamide .....	5
I. 1.1. Généralités sur les argiles .....	5
I.1.2. Classification des argiles.....	5
I.1.3. Les bentonites .....	5
I.1.3.1. Structure de la Montmorillonite selon Hofman.....	6
I.1.3.2. Propriétés de la bentonite.....	7
I.1.3.3. Système bentonite-macromolécules.....	8
I.1.3.4. Applications.....	9
I.1.4. Polyacrylamide .....	9
I.1.4.1. L'acrylamide.....	9
I.1.4.2. Propriétés physico-chimique de l'acrylamide .....	10
I.1.4. 3. Polymérisation de l'acrylamide (PAM).....	10
I.1.5. Le bis-acrylamide .....	11
I.1.6. Copolymérisation de l'acrylamide avec le bis-acrylamide.....	11
I.1.7. Modifications de la bentonite .....	12
<b>Partie 2</b> Généralité sur les colorants .....	13
I.2.1. Introduction sur les colorants.....	13
I.2.2. Types de colorants.....	13
I.2.3. Classification des colorants .....	14
I.2.3.1. Classification chimique.....	14
I.2.3.2. Classification tinctoriale .....	16
I.2.4. Toxicité des colorants .....	18
I.2.5. Méthodes de traitement .....	19
I.2.6. Colorants utilisés .....	19
I.2.6.1. Bleu de méthylène (BM).....	19
I.2.6.2. Bleu d'erionyl ou acide bleu 113 (AB 113) .....	20

<b>Partie 3</b> Généralité sur la théorie d'adsorption.....	21
I.3.1. L'adsorption.....	21
I.3.2. Types d'adsorption .....	21
I.3.2.1. Adsorption physique .....	21
I.3.2.2. Adsorption chimique.....	21
I.3.3. Mécanisme d'adsorption .....	22
I.3.4. Cinétiques d'adsorption .....	22
I.3.4.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre .....	22
I.3.4.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre.....	23
I.3.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire .....	23
I.3.5. Calcul des quantités adsorbées .....	23
I.3.6. Les modèles d'adsorption .....	24
I.3.6.1. Modelé de Langmuir .....	24
I.3.6.2. Le modèle de Freundlich .....	25
I.3.7. Thermodynamique d'adsorption .....	25
I.3.8. Paramètres influençant l'adsorption.....	26
Références .....	27

## **Chapitre II Techniques expérimentales**

II.1. Introduction .....	30
II.2. La spectrophotométrie UV-Visible.....	30
II.2.1. Loi de Beer -Lambert.....	30
II.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	31
II.4. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	32
II.5. Diffraction des rayons X (DRX) .....	32
Références .....	34

## **Chapitre III Résultats et Discussions**

III. Introduction .....	35
<b>Partie 1</b> Synthèse et Caractérisation.....	36
III.1.1. Protocole d'adsorption des colorants .....	36
III.1.1.1 Préparation des composites P1 et P2 .....	36
III.1.1.2. Préparation de composite P <sub>2+BM</sub> .....	36
III.1.2. Caractérisation .....	37
III.1.2.1. Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	37
III.1.2.2. Diffraction des rayons X (DRX) .....	38

III.1.2.3. Analyse Infrarouge (FTIR) .....	40
<b>Partie 2</b> Méthodes d'application des composites au rétention des colorants .....	44
III.2.1. Préparation des solutions de colorants .....	44
III.2.2. Les différents paramètres étudier dans ce travail .....	44
<b>Partie 3</b> Rétention de Bleu de Méthylène .....	46
III.3.1. Spectres UV Visible du colorant Bleu de méthylène BM .....	46
III.3.1.1. Détermination de la longueur d'onde maximale .....	46
III.3.1.2. Vérification de la loi de Beer-Lambert .....	46
III.3.2. L'influence des paramètres expérimentaux sur l'adsorption du (BM) .....	47
III.3.2.1. pH de point de charge nulle $pH_{pzc}$ .....	48
III.3.2.2. L'effet du pH initial de la solution de colorant.....	49
III.3.2.3. Effet de la masse initiale d'adsorbant .....	51
III.3.2.4. Cinétique d'adsorption du (BM) par le $P_2$ .....	53
III.3.2.5. Effet de concentration initiale de colorant .....	56
III.3.2.5.1 isothermes d'adsorption .....	56
III.3.2.6. Effet de la température .....	58
<b>Partie 4</b> Rétention de Acide Bleu 113 .....	61
III.4.1. Spectres UV Visible du colorant Acide bleu 113 .....	61
III.4.1.1. Détermination de la longueur d'onde maximale .....	61
III.4.1.2. Vérification de la loi de Beer-Lambert .....	61
III.4.2. L'influence des paramètres expérimentaux sur l'adsorption de AB 113 .....	62
III.4.2.1. Teste de relargage.....	62
III.4.2.2. pH de point de charge nulle $pH_{pzc}$ .....	63
III.4.2.3. L'effet du pH initial de la solution de colorant.....	64
III.4.2.4. Effet de la masse initiale d'adsorbant .....	65
III.4.2.5. Cinétique d'adsorption du (AB 113) par $P_{2+BM}$ .....	66
III.4.2.6. Effet de concentration initiale de colorant .....	69
III.4.2.6.1 isothermes d'adsorption .....	69
III.4.2.7. Effet de la température .....	71
Références .....	73
<b>Conclusion générale</b> .....	74

# *Introduction Générale*

### **Introduction Générale**

Des milliers des colorants contaminent les eaux de surface à travers le monde. La plupart de ces colorants proviennent du papier, du tannage du cuir, de l'industrie alimentaire et textile [1]. Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement [2].

On estime que plus de 10 000 colorants commerciaux sont disponibles dans le monde et que la production annuelle mondiale de colorants représente plus de  $7 \times 10^5$  tonnes [3]. Dans le procédé textile, 5 à 50% des colorants réactifs sont rejetés dans les eaux usées.

L'élimination de ce genre de polluants reste toujours un grand défi. De nombreuses études ont développés plusieurs procédés de traitement afin de réduire les quantités de ces contaminants des milieux aquatiques. Les procédés classiques de leur élimination [4] restent inadaptés à une réglementation de plus en plus sévère et la présence de ces colorants dans les rejets posent des problèmes de santé publique. En effet, Le procédé d'adsorption est l'une des méthodes qui ont exhibés une grande rentabilité pour l'élimination des contaminants de nature différents notamment les polluants organiques (pesticides, colorants, composés phénoliques...), les métaux lourds (cadmium, plombe, mercure...).

Les adsorbants tels que le charbon actif sont principalement utilisés, en raison de leur grande efficacité d'élimination [5], mais l'utilisation de charbon actif est coûteuse, d'où la nécessité d'explorer d'autres adsorbants plus abordables [6]. Par ailleurs, la recherche et la mise au point de nouveaux adsorbants naturels, abondants, économiquement rentables et efficaces pour le traitement des écosystèmes est un grand challenge. Des bio-adsorbants comme les biomasses, les argiles modifiées ou non, les déchets solides agricoles, les algues, et les sols ont montré une rentabilité prometteuse pour le piégeage des polluants.

La bentonite, également connue sous le nom d'argile montmorillonite, est un adsorbant abordable et facilement disponible dans divers pays [7]. Les propriétés remarquables de la bentonite (grande surface, plasticité élevée, gonflement...) l'ont fait comme adsorbant approprié [8].

Les polyacrylamides présentent des grandes importances technique et académique, leurs plus grandes applications industrielles sont dues à leur solubilité dans l'eau. Les usages les plus importants de ces polymères sont des flocculants des minéraux, additifs en papier, agents épaississants, utilisés dans le domaine de la clarification des eaux résiduaires et la récupération assistée du pétrole [9, 10].



## *Introduction Générale*

Les copolymères à base d'acrylamide et de bis-acrylamide ont une très bonne capacité de rétention des colorants cationique et des colorants anionique [11].

La préparation d'un composite polymère super absorbant à base d'argile prend de plus en plus d'importance jour après jour en raison de propriétés améliorées et de coût réduit du composite résultant par rapport à celle du polymère pur [12]. Ces composites trouvent des applications dans l'horticulture comme matériau d'amélioration du sol dans l'agriculture et dans les procédés de récupération du pétrole. Différentes études ont été menées pour préparer ces composites en utilisant des standards polymérisation en solution [13], photo polymérisation ou méthode par faisceau d'électrons [14,15]. La bentonite, qui est une roche sédimentaire constituée d'une grande proportion de minéral argileux expansible appelé montmorillonite à structure tricouche (smectite), a été largement utilisé dans la préparation de nano-composites de silicate à couches polymères [16].

Le présent travail a pour objectif dans une première étape, de préparer des composites à base de bentonite, d'acrylamide et de bis-acrylamide. Dans une deuxième étape, caractériser ces composites par différentes méthodes pour pouvoir établir une banque de données avec les différentes propriétés de ces matériaux rendant leur utilisation plus rigoureuse et plus rationnelle. Dans la dernière étape, les appliquer comme agent de rétention de deux colorants choisis comme polluant organique l'un cationique (Bleu de méthylène) et l'autre anionique (Acide bleu 113) qui présentent des caractéristiques chimiques et physiques différentes.

Ce manuscrit sera présenté en trois chapitres.

Le premier chapitre comporte trois parties est dédié à une large analyse bibliographique sur le système Bentonite, Acrylamide et bis-acrylamide. Nous donnons aussi une description des propriétés physico-chimiques des colorants et de leurs toxicités ainsi que les principales classes des colorants et les différents procédés de traitements des eaux usées contaminées par ces composés. La troisième partie est consacrée à l'étude des théories d'adsorptions telles que le mécanisme et la cinétique d'adsorption ainsi que les différents facteurs qui influencent le processus d'adsorption.

Le second chapitre présente l'ensemble des principes et techniques expérimentales utilisées dans la réalisation de ce travail.

Le troisième et dernier chapitre de ce manuscrit est consacré à l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène et du l'acide bleu 113 par nos composites.

## *Introduction Générale*

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale qui récapitulera les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

**Références**

- [1] E.Forgacs, T. Cserháti, G. Oros, Rev. Environmentinternational. 30 ,95397,2004.
- [2] I.A.W. Tan, B.H. Hameed, A.L. Ahmad J. Chem. Eng.127, 111-119 ,2007.
- [3] K.Saraya, S. Sandhya, Rev.Appl. Biochem. Biotechnol. 167,645-661,2012.
- [4] S. Kacha, M.S. Ouali, S. Elmaleh, Rev. Sci. Eau.10(2),233-248,1997.
- [5] A.S. Özcan, A.Özcan, J.colloid and int.sci, 276,39-46,2004.
- [6] C. Theivarasu, S. Mylsamy, N. Sivakumar, J.chemistry and environment.15(2),34-38 ,2011.
- [7] T.R.A. Dianati, J.chemistry and environment.16(1),32-35,2012.
- [8] F. Enslin, L. Van der Mey, F. Waanders, J. the South African institute of mining and metallurgy. 110,187-191,2010.
- [9] J. N. Kapoor, D. P. Mathur, Fert. News. 28 ,40, 1983.
- [10] E. Pfefferkorn, J. Colloid Interface Sci. 216,197, 1999.
- [11] S.S. Samandari, H. OzanGulcan, Springer International Publishing Switzerland.09,2014.
- [12] H. Hosseinzadeh, M. Sadeghzadeh, M. Babazadeh, J.biomaterials and Nanobiotechnology .2, 311, 2011.
- [13] A. Sansuri, Rapport d'ingénierie.University Malaysia Pahang, 2010.
- [14] Deyu Gao, Thèse de doctorat, Université de Freiberg, 2003.
- [15] W. Tao, W. Xiaoqing, Y. Yi, and H. Wenqiong, Polym. Int. 55,1413, 2006.
- [16] Y.C. Ke, P. Stroeve, "Polymer-Layered Silicate and SilicaNanocomposites", ELSEVIER; California ,2005.

*Chapitre I*  
*Rappel Bibliographique*

**Partie 1 Généralité sur le système Bentonite, Acrylamide et Bis-acrylamide****I. 1.1. Généralités sur les argiles**

Les argiles sont des roches silicatées en feuillet (phyllosilicates), riches en alumine et plus ou moins dont la forme est généralement aplatie. Ils sont constitués de minéraux spécifiques dits : argileux, mais on trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes comme la silice, des silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des carbonates [1]. Elles se présentent sous forme de particules extrêmement fines de l'ordre de 2 micromètres de diamètre [2], ayant dans l'eau des propriétés colloïdales (dispersion, floculation, adsorption ...) et de fortes affinités avec l'eau. Les argiles confèrent aux sols des propriétés particulières qui sont dues à leur très petite taille, et à la charge négative qu'elles portent et à leurs structures en feuillets. Les argiles sont classées en différents groupes de minéraux selon l'épaisseur de leur feuillet [3].

**I.1.2. Classification des argiles**

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet [3].

- **Groupe de minéraux à 7 Å**

Chacun de leur feuillet est constitué d'une couche de cations tétraédrique et une couche de cations octaédriques, son épaisseur est d'environ 7 Å. Parmi ces minéraux il y a la kaolinite[4].

- **Groupe de minéraux à 10 Å**

Leur structure est un peu complexe que celui du groupe à 7 Å, cela est dû à la présence d'une couche supplémentaire tétraédrique. Son épaisseur est d'environ 10 Å. Parmi ces minéraux, il y'a les smectites (les montmorillonites) et les illites [5].

- **Groupe de minéraux à 14 Å**

Ce sont des argiles que l'on rencontre le plus souvent en forage, constituées de deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques, Son épaisseur est d'environ 14 Å. Parmi ces minéraux il y a les chlorites [6].

**I.1.3. Les bentonites**

Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique, constituées principalement de montmorillonite. L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la formation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites [7]. Les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des Montmorillonites de formule brute :  $\text{Si}_4 (\text{Al}_{(2-x)} \text{Rx}) (\text{O}_{10}, \text{H}_2\text{O})$

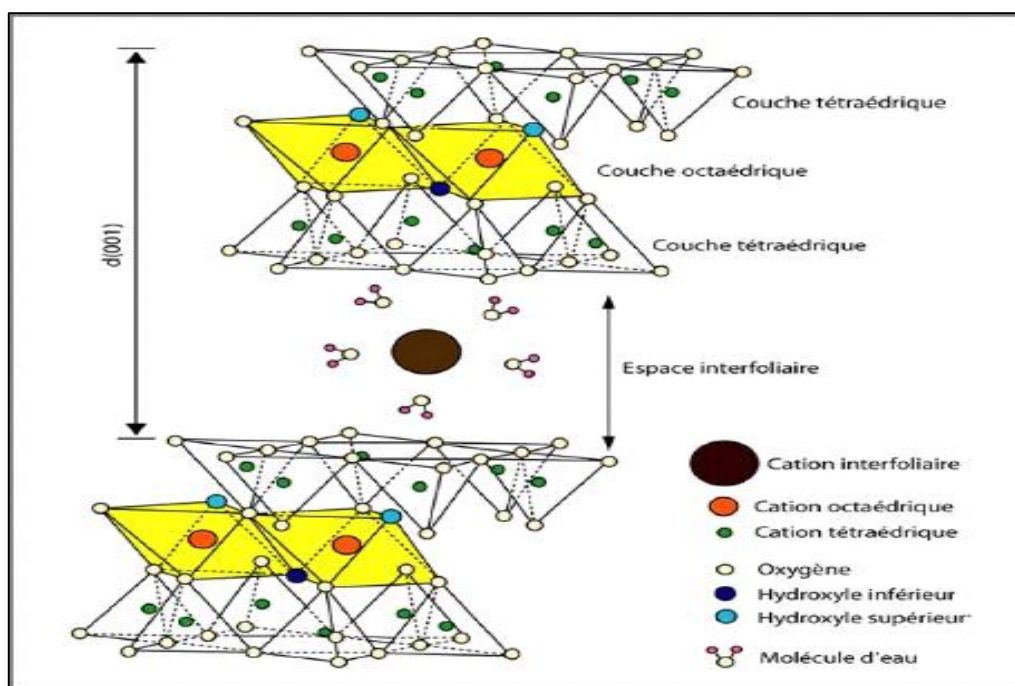
( $C_{ex,n}H_2O$ ) ou  $Si_4 (Al_{(2-x)} R_x) (H_2O)_n$  avec : R : Mg, Fe, Mn, Zn, Ni, et Ce (cations échangeables) Ca, Na, Mg.

La bentonite est une argile douée de propriétés de surface (caractère, capacité d'adsorption de composés électropositifs, affinité avec l'eau, ...).

Les caractéristiques physico-chimiques, les propriétés clarifiantes de bentonites d'origines diverses firent l'objet de nombreuses études. En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [8].

### I.1.3.1. Structure de la Montmorillonite selon Hofman

La montmorillonite est constituée par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques. Les sommets des octaèdres sont formés de quatre atomes d'oxygène et deux hydroxydes reliés à l'atome central d'aluminium par des liaisons de coordinence. Les tétraèdres ont par contre leurs sommets occupés par des atomes d'oxygène reliés à l'atome central de silicium. Les atomes d'oxygène aux sommets du tétraèdre et d'octaèdre sont reliés par une liaison covalente. La projection horizontale de la maille donne des paramètres  $a = 5.19 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.98 \text{ \AA}$  et le cristal anhydre a une distance réticulaire de  $9.6 \text{ \AA}$ .



**Figure I.1.1 :** Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.

La structure de la Montmorillonite est obtenue en substituant dans le réseau pyrophyllite un certain nombre d'ions d'aluminium dans la couche octaédrique par les ions de magnésium  $Mg^{2+}$  ou de fer  $Fe^{2+}$ , il en résulte ainsi un déficit de charges positives qui est compensé par la fixation d'un cation  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  qui se placent dans l'espace inter foliaire des feuillets [9]. Figure I.1.1.

### **I.1.3.2. Propriétés de la bentonite**

- **Propriétés de gonflement**

Le gonflement de la bentonite dans l'eau et la formation d'une masse visqueuse et gélatineuse est l'une des propriétés les plus importantes. Pour qu'une argile soit vraiment une bentonite au sens commercial du terme, elle doit au moins se gonfler cinq fois l'équivalent de son volume au contact de l'eau. Ce gonflement est dû à son adsorption de l'eau par la structure de sa molécule qui s'effectue entre les feuillets et écarte les uns des autres. L'adsorption de l'eau par la bentonite est un processus exothermique qui se traduit par la formation de liaisons d'hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements hydroxyles de la montmorillonite et l'hydratation des cations échangeables [10]. Ce gonflement est un processus réversible. Cela veut dire qu'une bentonite gonflée après son séchage à des températures modérées pourra être ensuite gonflée mais à condition que l'eau adsorbée soit pure ne contient pas d'impuretés. Il a été démontré que la présence de certains métaux ou de certains cations d'un grand rayon ionique pouvaient diminuer le gonflement interfoliaire [11,12].

- **Etat colloïdal**

La stabilité de l'état colloïdal de la bentonite est due, tout d'abord, à la taille de ses particules environ  $2 \mu m$ , et aussi à sa charge négative. En effet, ces particules de bentonite sont dotées des charges négatives importantes. En conséquence, elles se repoussent les unes des autres lorsqu'elles flottent dans l'eau et elles demeurent en mouvement constant, qui s'appelle mouvement Brownien. Elles s'entourent d'un certain nombre d'ions de charges opposées et se disposent régulièrement dans l'espace en formant une double couche de matière à maintenir l'électroneutralité du système. Les ions positifs se rassemblent autour de la particule solide chargée négativement et se répartissent en deux couches :

- Une couche fixe de faible épaisseur liée au solide.
- Une couche diffuse et mobile qui forme une sorte de nuage.

Le pH, la force ionique et la température influent sur la stabilité de l'état colloïdal de la bentonite. L'augmentation de la température diminue aussi l'épaisseur de la double couche qui devrait réduire la stabilité colloïdale. Les particules hydratées se déplacent dans l'eau librement

et sont soumises à des forces d'attraction moléculaire qu'elles subissent et aux forces de répulsion dues à la charge négative qu'elles portent. Si les forces électrostatiques de répulsion l'emportent, les particules restent séparées et peuvent donner une suspension stable : l'argile est alors défloculée. La stabilité de la suspension dépend des facteurs suivants [13] :

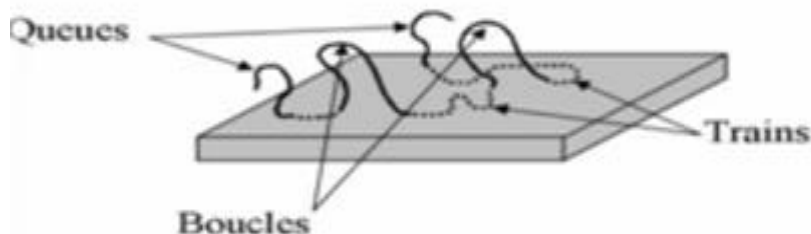
- La charge des particules
  - La nature de l'atmosphère ionique.
  - Le pH et la température
- **Cations échangeables**

Une des propriétés les plus anciennement connues des argiles est leur aptitude à retenir des cations. Ces propriétés d'échange sont liées à la structure des minéraux argileux en particulier à l'existence d'espaces interfoliaires entre les feuillets. Les argiles peuvent fixer pratiquement tous les cations. D'une manière générale, l'affinité des argiles pour ces cations est d'autant plus grande que leur valence et leur masse molaire est plus élevée. Les cations courants peuvent être classés par affinité croissante de la façon suivante :  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ .

Dans le cas de la montmorillonite, les cations compensateurs ont la propriété d'être échangeables par d'autres cations du milieu dans lequel se trouve l'argile. Cette propriété est quantifiée par la capacité d'échange cationique. La capacité d'échange représente la quantité de cations qu'une argile est susceptible de retenir ; elle s'exprime en milliéquivalents (meq) pour 100 g d'argile. Pour la montmorillonite, la CEC varie de 80 à 120 meq /100 g [14].

### I.1.3.3. Système bentonite-macromolécules

Dans le cas de l'adsorption de polymère par les surfaces de particules argileuses, les macromolécules s'adsorbent généralement par segments de chaînes appelés trains. Entre deux trains consécutifs, ces macromolécules forment une boucle. Le segment de chaîne situé avant le premier train ou après le dernier est appelé queue (figure I.2) [15].



**Figure I.1.2** : Schéma des différentes séquences d'un polymère adsorbé sur une surface argileuse [15].



Les études d'adsorption montrent que les mécanismes qui gouvernent l'adsorption sont spécifiques à la nature de la macromolécule adsorbée, ainsi qu'à la nature de la particule adsorbante. De façon générale, les polymères s'adsorbent par des interactions de type Van Der Waals, électrostatiques, hydrophobes ou par la création de liaisons hydrogène [16,17]. En effet l'adsorption des polymères sur les surfaces d'argile conduit généralement à un système stérique stable [17].

#### I.1.3.4. Applications

Du fait des propriétés présentées par les montmorillonites citées plus précédemment, elles connaissent un champ d'applications très varié :

Dans l'industrie pétrolière, notamment dans le domaine de la catalyse [18]. La montmorillonite traitée par un acide est utilisée dans de nombreuses réactions telles que la dimérisation des acides gras insaturés en acides dicarboxyliques et l'alkylation des phénols.

Les montmorillonites échangées par les cations sont aussi des catalyseurs efficaces. Les montmorillonites échangées par Al et Cr sont utilisées dans des réactions de lactonisation, tandis que celle échangées par le Fe et le Co servent à la protonation de plusieurs espèces organiques. La Bentonite sodique échangée par des cations avec une densité de charge élevée tels que : Al, Cu, Fe et Cr, sont des catalyseurs efficaces et sélectifs pour la production de l'acétate d'éthyle à partir de l'éthylène et l'acide acétique.

Dans le forage. La bentonite peut être utiliser.

Dans le domaine de la dépollution, la Bentonite connaît un vaste champ d'application, soit par la dégradation des composés organiques polluants soit par leur transformation en des produits moins nocifs [19, 20].

#### I.1.4. Polyacrylamide

##### I.1.4.1. L'acrylamide

L'acrylamide est un composé synthétique qui n'existe pas à l'état naturel. Il se présente sous la forme de cristaux blancs, très solubles dans l'eau et dans de nombreux solvants telque (le méthanol, l'éthanol, l'acétone ...). L'acrylamide est un produit synthétique toxique et neurotoxique sa nomenclature selon IUPAC est 2-propénamide. Il est utilisé pour la fabrication des polyacrylamides, les polymères de haut poids moléculaires qui trouvent de nombreuses applications. Sa structure chimique est représentée sur la figure suivante :

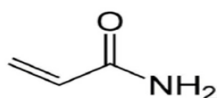


Figure I.1.3 : La structure chimique de l'acrylamide.

### I.1.4.2. Propriétés physico-chimique de l'acrylamide

Le tableau I.1 rassemble les propriétés physico-chimiques de l'acrylamide

**Tableau I.1.1** : Propriétés physico-chimiques de l'acrylamide.

<b>Formule brute</b>	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NO
<b>Masse molaire</b>	71 ,08 g /mol
<b>Solubilité</b>	2040 g / l a 25°C
<b>Température de fusion</b>	84,5 °C
<b>Température d'ébullition</b>	192,6 °C
<b>Masse volumique</b>	1,13 g/ cm <sup>3</sup>
<b>Température d'auto-inflammation</b>	424

### I.1.4. 3. Polymérisation de l'acrylamide (PAM)

Le polyacrylamide se prépare par polymérisation de monomère d'acrylamide. Cette dernière peut s'effectuer dans certaines conditions, comme l'exposition à l'humidité, sous l'action de la chaleur ou des rayons ultraviolets, des ultrasons en présence d'initiateurs même sous forme de traces, comme les peroxydes et les persulfates. La réaction est exothermique et peut devenir dangereuse [21]. La polymérisation de l'acrylamide conduit à des polymères à haut poids moléculaire [22]. Elle peut être s'effecteur par deux voies : soit par voie anionique ou par voie radicalaire.



**Figure I.1.4** : Polymérisation de l'acrylamide.

- **Polymérisation anionique**

Cette méthode à un avantage de donner des chaînes avec des tailles bien spécifiques et très mono disperses, mais elle est assez longue et délicate à réaliser

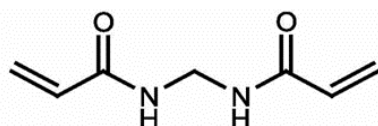
- **Polymérisation radicalaire**

Cette réaction est extrêmement simple, qui donne généralement des chaînes de très grandes masses (3 à 8 millions) et pas trop polydisperses ( $p \approx 2$ ). Le polyacrylamide issu de la polymérisation radicalaire de l'acrylamide est un solide amorphe de  $T_g \approx 188^\circ \text{C}$ . Cette valeur élevée de  $T_g$  est due à la présence des liaisons hydrogène. La polymérisation radicalaire de l'acrylamide peut se faire en utilisant plusieurs types d'initiateurs, comme les péroxydes [23], les persulfates [24], les composes azoïques [25, 26], les systèmes redox [27]. Cette réaction

montre une forte dépendance avec la température, pH, concentration du monomère et le milieu réactionnel [26].

### I.1.5. Le bis-acrylamide

Le bis-acrylamide ou le N,N –méthylène, bis-acrylamide est un agent de réticulation utilisé lors de la formation de polymères tels que le polyacrylamides. Le bis-acrylamide polymérise avec l'acrylamide et il est capable de créer des liaisons croisées entre des chaînes de polyacrylamide, créant ainsi un réseau de polyacrylamide. La structure chimique de bis-acrylamide est représenté sur la figure I.5.



**Figure I.1.5:** La structure chimique de bis-acrylamide.

Le tableau suivant regroupe les principales caractéristiques physico-chimiques.

**Tableau I.1.2:** Propriétés physico-chimiques de bis-acrylamide.

<b>Formule brute</b>	$C_7H_{10} N_2O_2$
<b>Masse molaire</b>	154 ,17 g /mol
<b>Température de fusion</b>	> 300°C
<b>Hydrosolubilité</b>	3 g / l a 25°C
<b>Masse volumique</b>	1 ,235 g/ cm <sup>3</sup>

### I.1.6. Copolymérisation de l'acrylamide avec le bis-acrylamide

Les polyacrylamides sont les plus connue dans l'industrie, en biologie, dans le traitement des eaux, etc... Il existe trois grandes familles : les polyacrylamides neutre, anionique et cationique. Les polyacrylamides peuvent être modifier pour avoir des copolymères selon l'application. Nous citons ici le travail de Samaneh Saber-Samandari et al [28] qui prépare un nouveau copolymère à base d'acrylamide et de bis-acrylamide. Le copolymère est synthétisé par un voie radicalaire en présence d'un agent réticulant (N,N-méthylène bis-acrylamide). L'hydrogel obtenu nommé « pullullan-grafet-polyacrylamide » a une très bonne capacité de rétention des colorants cationique et des colorants anionique. La régénération de ce matériau ne cause pas de problème sur sa stabilité et sa fonctionnalité originale.

**I.1.7. Modifications de la bentonite**

Les argiles de type bentonite sont très utilisés dans de nombreux produits industriels tels que les céramiques, les peintures, les revêtements... etc. L'adsorption de macromolécules sur la surface de ces matériaux modifie leurs propriétés et leur donne un grand pouvoir d'adsorption pour la rétention des déchets de polymères et de colorants. Leurs coûts sont plus faibles par rapport à ceux des adsorbants habituels tels que le charbon actif. La modification des argiles par les polymères suscite un très grand intérêt puisque les suspensions d'argile sont des adsorbants très efficaces pour les polymères présents dans les déchets liquides [29]. L'utilisation des argiles a fait l'objet de plusieurs études. Nous citons à titre d'exemple, La rétention des colorants par les argiles [30, L'adsorption ou l'enrobage des polymères neutres par des supports minéraux (gel de silice, alumine, etc..) [31]. Par contre, les études portant sur la modification des bentonites utilisant des polymères organiques sont relativement nouvelles [32 ,33].

## Partie 2 Généralité sur les colorants

## I.2.1. Introduction sur les colorants

Un colorant est une substance colorée par elle-même soluble dans le milieu qu'il colore, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique [34]. Avant l'utilisation des colorants synthétiques, les colorants naturels étaient beaucoup utilisés et leur nombre ne dépassait pas les trente. A ce jour, plusieurs milliers de colorants sont répertoriés, dont la majorité sont synthétiques et une classification était nécessaire [35].

La production mondiale des colorants est estimée à 700 000 tonnes/an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [36,37]. Ces colorants organiques ont la particularité de persister dans l'environnement parce qu'ils ne sont pas biodégradables. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent des techniques de dépollution adaptées.

## I.2.2. Types de colorants

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité d'absorber des rayonnements lumineux dans le spectre visible. La transformation de la lumière blanche en lumière colorée se fait par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore et ils sont appelés les groupements auxochromes.

**Tableau I.2.1** : Principaux groupements chromophores et auxochromes.

Groupements Chromophores	Groupements Auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donateurs d'électrons

Les chromophores sont des systèmes à liaisons  $\pi$  conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons

d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [38]. Le tableau suivant regroupe les principaux groupes chromophores et auxochromes.

### I.2.3. Classification des colorants

Généralement il existe deux modes de classification des colorants :

- Une classification chimique qui se base sur la constitution chimique des colorants.
- Une classification tinctoriale qui repose sur la méthode d'application des colorants sur les substrats (textile, papier, cuir...).

#### I.2.3.1. Classification chimique

La classification chimique repose principalement sur la nature du groupement chromophore.

- **Les colorants azoïques**

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence d'un groupement azoïque (N=N) reliant deux noyaux benzéniques. Ce type de colorant est largement utilisé dans l'industrie textile grâce à sa propriété résistive à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène [39]. La présence de ces composés dans les effluents industriels présente un impact dangereux sur l'environnement et sur la santé humaine puisqu'ils sont stables et résistants à la biodégradation [40].

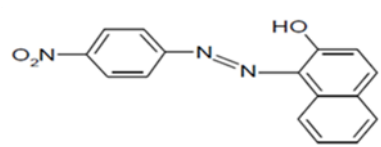


Figure I.2.1 : Structure du rouge para.

- **Les colorants anthraquinoniques**

Après les colorants azoïques les anthraquinoniques sont les plus importants d'un point de vue commercial. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le groupe chromophore carbonyle (>C=O) sur un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri- acétate de cellulose [38].

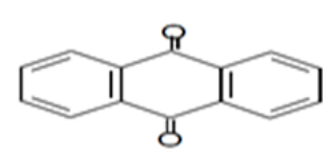
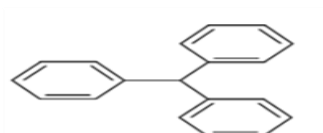


Figure I.2.2 : Structure de triphénylméthane.

- **Les colorants triphénylméthanés**

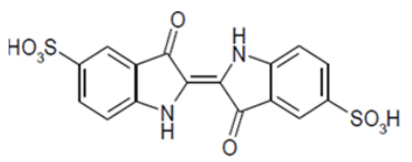
Ces colorants et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles de phényle liés à un carbone central. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton ... On les retrouve aussi dans le domaine médical.



**Figure I.2.3 :** Structure de triphénylméthane.

- **Les colorants indigoïdes**

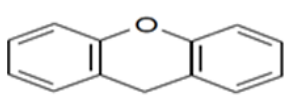
Ces colorants tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [41]. Les colorants indigoïdes se caractérisent par une remarquable résistance aux traitements de lavage, mais leur solidité à la lumière est très moyenne. Ils sont utilisés en industrie pharmaceutique, en textile, et dans les domaines médicaux.



**Figure I.2.4 :** Structure du carmin d'indigo.

- **Les colorants xanthènes**

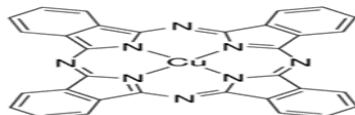
Les xanthènes sont des composés organiques tricycliques. Ils sont constitués d'un cycle de pyrane encadré par deux cycles de benzène. Cette famille des colorants est caractérisée par une intense fluorescence. Ils sont utilisés comme colorants cosmétique, alimentaire, textile et pour l'impression [42].



**Figure I.2.5 :** Structure du xanthène.

- **Les phtalocyanines**

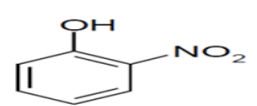
Ces types de colorant ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Ces colorants sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, P etc.) [43].



**Figure I.2.6 :** Structure de phtalocyanine de cuivre.

- **Les colorants nitrés et nitrosés**

Cette famille des colorants possède une structure simple caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés). Ces composés nitrés sont à la base des colorants anioniques dispersés ou à des pigments. Ces colorants sont moins répandus et présentent un faible intérêt industriel.



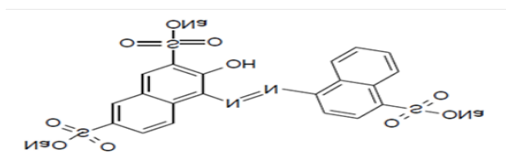
**Figure I.2.7 :** Structure d'un colorant Nitrosés.

### I.2.3.2. Classification tinctoriale

La classification tinctoriale s'intéresse essentiellement à la solubilité des colorants dans le bain de teinture et de son affinité pour les différentes fibres textiles. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les groupements auxochromes.

- **Les colorants acide ou anionique**

Ces composés sont caractérisés par la présence du groupements sulfonates ou carboxylates, ces colorants sont solubles dans l'eau. Ils sont appliqués sur des fibres animales telles que la laine et la soie et sur quelques fibres acryliques modifiées comme le nylon et le polyacrylamide. Leurs interactions avec la fibre sont basées principalement sur des liaisons ioniques entre les anions sulfonates et les groupes d'ammonium de la fibre [44].



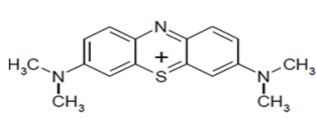
**Figure I.2.8 :** Structure du colorant C.I. Acid red 27.

- **Les colorants basiques ou cationique**

Ces colorants sont des sels d'amines organiques. Ils sont solubles dans l'eau et ils établissent des liaisons solides avec les fibres (les sites cationiques des colorants avec les sites



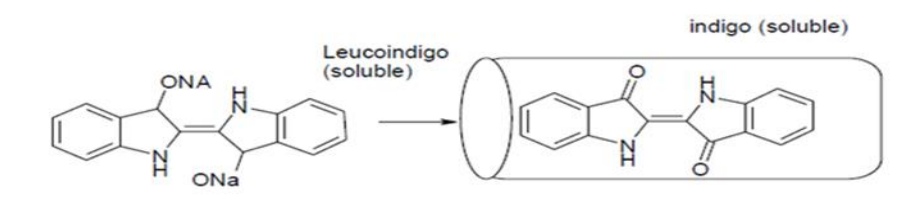
anioniques des fibres). Les colorants basiques présentent un impact dangereux sur l'environnement. Ce type de colorants peut être appliqué sur le coton, sur certains types de polyamides et de polyester modifiés [44].



**Figure I.2.9 :** Structure du bleu de méthylène.

- **Les colorants de cuve**

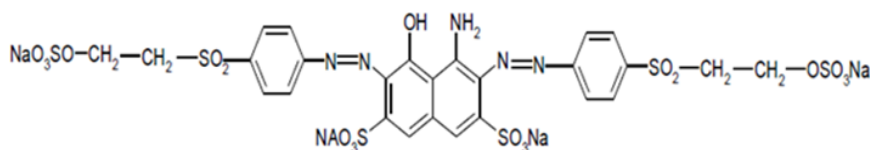
Ce type de colorants est insoluble dans l'eau. Son action se déroule en deux étapes. La première étape est une réduction alcaline du colorant qui permet la formation de leuco-dérivé (forme soluble) et la deuxième étape est une ré-oxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale qui permet sa fixation sur la fibre. Les colorants de cuve permettent de teindre les fibres animales et les cellulosiques (notamment le coton) [44].



**Figure I.2.10:** Schéma de la formation du colorant cuve soluble.

- **Les colorants réactifs**

Ce type de colorants est caractérisé par la présence des groupements fonctionnels capables de former des fortes liaisons covalentes avec les fibres. Ils sont capables de teindre les fibres cellulosiques, les fibres polyamide, et les fibres d'origine animale [44].



**Figure I.2.11 :** Structure du Noir Réactif 5.

- **Les colorants directs ou substantifs**

Ce sont des colorants à caractères anioniques (R-SO<sub>3</sub>Na). Ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. Leurs solubilités dans l'eau sont réduites par l'addition des sels neutres. Les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis ... [45].

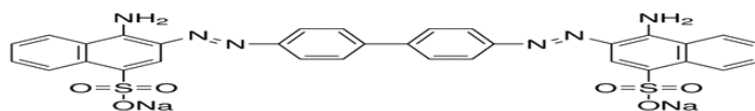


Figure I.2.12 : Structure de Rouge de Congo.

- **Les colorants à mordant**

Ces colorants sont caractérisés par la présence des groupes fonctionnels capables de réagir avec des sels métalliques qui ont été fixé sur la fibre après un traitement préalable. Il en résulte la formation d'un complexe très solide et stable. En teinturerie industrielle, les sels les plus utilisés sont à base de bichromate, c'est pourquoi on parle de colorants au chrome [44].

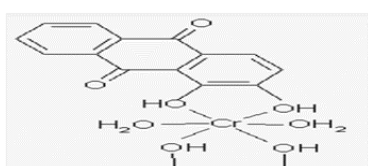


Figure I.2.13 : Structure d'un colorant mordant.

- **Les colorants dispersés**

Ces colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau. Ils sont appliqués sous forme d'une poudre fine dispersée dans le bain de teinture. La fixation de ces colorants sur la fibre peut être le résultat des interactions hydrogène, des interactions dipôle-dipôle ou des forces de van der Waals. Ces molécules sont appliquées dans la teinture des fibres synthétiques et artificielles [44].

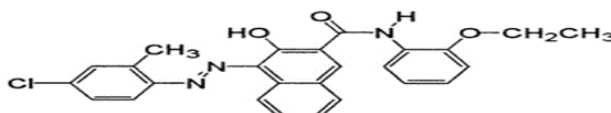


Figure I.2.14 : Structure de C.I. disperse Red 220.

#### I.2.4. Toxicité des colorants

Plusieurs études sont faites sur divers colorants commerciaux et les résultats obtenus confirme que les colorants sont très dangereux et parfois même cancérigènes. Leurs toxicités sont en fait dues à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, cyanurés, phthalogènes, sel de baryum et de plomb. Ces groupements cancérigènes (sous forme radicalaire ou électrophile) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer [46]. Selon l'EPA, l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  en colorant azoïque dans l'eau potable.

### I.2.5. Méthodes de traitement

L'élimination des colorants dans les eaux résiduaires se base sur trois méthodes : Physiques, chimiques et biologiques. Le tableau suivant regroupe les différentes méthodes.

Cependant, ces méthodes présentent un coût très élevé de l'application. Pour cela, la plupart des recherches sont alors orientées vers des procédés de traitement moins chers utilisant les matériaux et des déchets agricoles, microorganismes, forestiers, etc. comme adsorbants [47]. L'utilisation de ces adsorbants offre des avantages considérables par rapport aux méthodes traditionnelles d'un point de vue environnemental.

**Tableau I.2.2:** Méthodes de l'élimination des colorants.

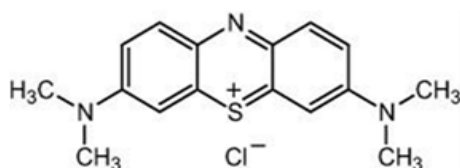
Physique	Chimiques	Biologiques
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Méthode de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation).</li> <li>- Adsorption.</li> <li>- Osmose inverse, filtration.</li> <li>- Incinération.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tel que NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).</li> <li>- Réduction (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).</li> <li>- Méthode complexométrique.</li> <li>- Résine échangeuse d'ions.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Traitement aérobie.</li> <li>- Traitement anaérobie.</li> </ul>

### I.2.6. Colorants utilisés

Dans notre étude nous avons utilisé deux colorants à savoir le Bleu de méthylène (cationique) et l'Acide bleu 113 (anionique).

#### I.2.6.1. Bleu de méthylène (BM)

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture, du bois, du coton et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes [48]. Sa structure est représentée dans la figure II.14 et le tableau II.14 regroupe quelque propriété de ce colorant.



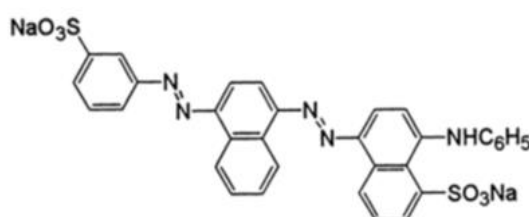
**Figure I.2.15 :** Structure de bleu de méthylène.

**Tableau I.2.3:** Propriétés physico-chimiques de bleu de méthylène.

<b>Nom UICPA</b>	Chlorure de bis-(diméthylamino)- 3,7 phenazathionium
<b>Apparence</b>	Cristaux bleu foncé
<b>Formule brute</b>	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> Cl N <sub>3</sub> S
<b>Masse molaire</b>	319,852 g/mol
<b>Température de fusion</b>	Décomposition à ≈180 °C
<b>Solubilité</b>	50 g·L <sup>-1</sup> eau à 20 °C 10 g·L <sup>-1</sup> éthanol à 20 °C
<b>λ<sub>max</sub></b>	664.

### I.2.6.2. Bleu d'erionyl ou acide bleu 113 (AB 113)

L'acide bleu 113 est un colorant diazoïque. Il est soluble dans l'eau, et dans les solvants organiques tels que l'éthanol. Il est Utilisé pour les papiers, les teintures, les tissus, les plastiques, les fibres, et dans le domaine de textile. Sa structure est donnée dans la figure II.15, en effet, le tableau II.4 regroupe quelque propriété de ce colorant.

**Figure I.2.16 :** Structure d'Acide bleu 11.**Tableau I.2.4:** Propriétés physico-chimiques d'Acide bleu 113.

<b>Nom UICPA</b>	Disodium 8-anilino-5-[[4-[(3-sulfonatophenyl) diazenyl] naphthalen-1-yl] diazenyl]naphthalene-1-sulfonate
<b>Apparence</b>	Poudre noir.
<b>Formule brute</b>	C <sub>32</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>
<b>Masse molaire</b>	681,64 g/mol
<b>Température de fusion</b>	> 360 °C
<b>Solubilité</b>	40g/l dans l'éthanol à 25 °C, soluble dans l'eau, légèrement soluble dans l'acétone, insoluble dans les autres solvants organiques.
<b>λ<sub>max</sub></b>	560 nm

**Partie 3 Généralité sur la théorie d'adsorption****I.3.1. L'adsorption**

Le terme adsorption a été proposé par Kayser en 1881, pour différencier entre une adsorption de gaz, et une condensation de gaz à la surface, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. L'adsorption est un phénomène dans lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané et se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un liquide ou un gaz. Il est le principe de base de procédés de séparation [49]. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Ce sont soit de nature minérale, soit de nature organique. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité [47]. Les adsorbants les plus utilisés dans les traitements des eaux sont les suivants : argile, charbon actif, gel de silice...etc. Dans ce présent travail, nous allons utiliser un composite à base de bentonite, d'acrylamide et de bis-acrylamide.

**I.3.2. Types d'adsorption**

Suivant les forces physique ou chimique mis en jeu et la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule sur la surface d'un solide. On distingue deux types d'adsorption :

**I.3.2.1. Adsorption physique**

L'adsorption physique ou la physisorption se fait par des forces d'interactions physiques de nature électrostatique de type Van Der Waals. Elle se produit sans modification de la structure moléculaire et parfaitement réversible. Dans ce cas la molécule adsorbée est fixée sur un site spécifique et peut se déplacer librement à l'interface. La physisorption est prédominante à basses températures. Elle est caractérisée par une énergie d'adsorption faible (la molécule adsorbée n'est pas donc fortement liée) [50].

**I.3.2.2. Adsorption chimique**

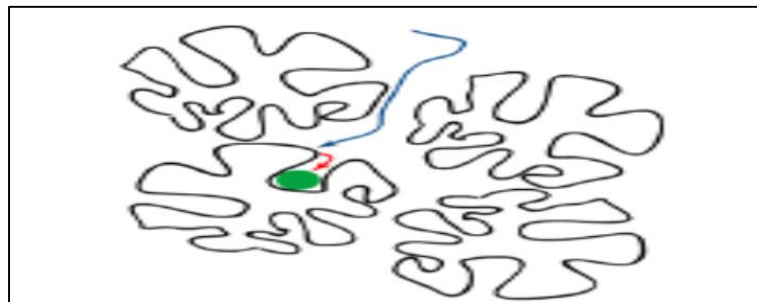
L'adsorption chimique ou la chimisorption met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. Elle est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Dans ce cas les molécules chimisorbées ne peuvent pas bouger librement à la surface. Elles sont générées de fortes énergies d'adsorption et favorisée par des températures élevée [51].




### I.3.3. Mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption peut être décomposé en quatre étapes [52] :

- La première étape (la diffusion externe) : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection).
- La deuxième étape (la diffusion interne) : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant.
- La troisième étape la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration.
- La quatrième étape : l'adsorption dans un micropore.

Ces étapes sont schématisées sur la figure I.3.1.



-  Filtration/diffusion à la surface du grain (étape limitante si le lit de poudre est épais)
-  Diffusion interne des pores (étape limitante s'il y a des micropores)
-  Adsorption (processus rapide, non limitant) Eventuellement diffusion surfacique.

**Figure I.3.1** : Les différents étapes possible de l'adsorption.

### I.3.4. Cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre entre le soluté et l'adsorbant. Elle permet d'avoir aussi une idée sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre les deux phases liquide et solide. Plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption et pour spécifier la nature des interactions à l'interface solide-liquide. Dans cette étude nous avons utilisé le modèle cinétique pseudo premier ordre, le modèle cinétique pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire.

#### I.3.4.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Lagergren a été proposé ce modèle [53] et suppose que la vitesse d'adsorption à un instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle à

L'instant  $t$ . La forme linéaire de ce modèle est exprimée par les équations suivantes respectivement :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$$

Avec :

$q_e$  et  $q_t$  représentent les quantités de colorant adsorbé à l'équilibre et aux temps  $t$ .

$K_1$  : la constante de vitesse d'adsorption pour le modèle de premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

### I.3.4.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre

Ce modèle permet de caractériser la cinétique d'adsorption en admettant une adsorption rapide du soluté sur les sites d'énergie élevée et une adsorption relativement lente sur les sites d'énergie faible. La forme linéaire de ce modèle est exprimée par les équations suivantes respectivement :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Avec :

$q_e$  et  $q_t$  représentent les quantités de colorant adsorbé à l'équilibre et aux temps  $t$ .

$K_2$  : la constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

Les constantes de vitesse d'adsorption du colorant sur les différents adsorbants pour les deux modèles sont déterminées graphiquement.

### I.3.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire ou le modèle de Weber et Morris suppose que le processus de diffusion est la seule étape limitative qui contrôle l'adsorption [54]. L'expression mathématique de ce modèle est la suivante [55] :

$$q_t = K_{id} t^{1/2} + c$$

Avec :

$K_{id}$  : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ ).

$C$  : constante ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

### I.3.5. Calcul des quantités adsorbées

La quantité de produit adsorbée exprimée en ( $\mu\text{moles}$ ,  $\mu\text{g}$  ou  $\text{mg}$ ) de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m}$$

Avec :

$q_e$  : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

$C_0$  : concentration initiale ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).  $C_e$  : concentrations à l'équilibre ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )

$V$  : volume de l'adsorbant ( $\text{L}$ ).

$m$  : masse de l'adsorbant ( $\text{g}$ )

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe présentant l'évolution de ( $q_e$ ) en fonction de ( $C_e$ ) [56].

Le taux de fixation (Adsorption) du colorant sur l'adsorbant est calculé par la formule suivante :

Avec :

$$P\% = \frac{(A_0 - A_t)100}{A_0}$$

**P%** : Le taux de fixation du colorant sur le matériau

**A<sub>0</sub>** : Absorbance initiale

**A<sub>t</sub>** : Absorbance après la rétention au temps t

### I.3.6. Les modèles d'adsorption

Plusieurs modèles ont été proposés pour l'étude de l'adsorption. Ils expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Les principaux modèles utilisés sont :

#### I.3.6.1. Modelé de Langmuir

C'est un modèle simple. Il est utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. L'équation de Langmuir s'écrit comme suit :

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$$

Avec :

**X** : masse de l'adsorbant adsorbés (mg)

**m** : masse de l'adsorbant (g)

**q<sub>m</sub>** : capacité maximale de l'adsorbant appelée aussi capacité ultime (mg.g<sup>-1</sup>)

**K<sub>L</sub>** : cons tante de Langmuir (L .mg<sup>-1</sup>)

**C<sub>e</sub>** : concentration de l'adsorbant dans la phase liquide à l'équilibre (mg. L<sup>-1</sup>)

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation [57] :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{(q_m \cdot K_L \cdot C_e)}$$

En traçant la courbe  $\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$  on obtient une droite, Donc on peut déterminé les deux valeurs  $\frac{1}{q_m}$  et  $\frac{1}{K_L q_m}$ .

La valeur de **K<sub>L</sub>** est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide.



La valeur de  $q_m$  exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche mono-moléculaire.

### I.3.6.2. Le modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich, présentée en 1926, cette isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution dilués. Il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface, ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. L'équation de Freundlich s'écrit comme suit :

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

Avec :

**$K_f$ ,  $n$**  : les constantes de Freundlich qu'il faut évaluer pour chaque solution et pour chaque température et sont uniques pour un composé donné.

**$K_f$**  caractérise le pouvoir adsorbant du support et  $\frac{1}{n}$  l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique [58] :

$$\ln q_e = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$$

En traçant la courbe  $\ln q_e = f(\ln C_e)$ , on obtient une droite de pente. Donc on peut déterminer les deux valeurs  $\frac{1}{n}$  et  $\ln(K_f)$ .

### I.3.7. Thermodynamique d'adsorption

L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide-liquide. Elle peut être exothermique ou endothermique. Elle est donc conditionnée par la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption alors que son abaissement favorise l'adsorption physique [59]. La chaleur d'adsorption ( $\Delta H$ ) est donnée par la relation de Van't Hoff :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

et

$$K_d = \frac{q_e}{C_e}$$

Avec :

**K<sub>d</sub>** : Constante de distribution (L.g<sup>-1</sup>)**ΔH** : Variation de l'Enthalpie (KJ. mole<sup>-1</sup>)**ΔS** : Variation de l'Entropie (J/mole K)**T** : Température absolue (K)

### I.3.8. Paramètres influençant l'adsorption

La capacité d'un matériau est influencée par :

- Les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité...).
- Les propriétés physicochimiques de l'adsorbat (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules...)
- Les propriétés physicochimiques du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques...) [60].

**Références**

- [1] S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, Massonet Cie . 1, 1982.
- [2] G. Millot, Masson. 47, 387-388, 1954.
- [3] P. B. Messersmith, E.P. Giannelis, J. Polym.Sci. Part A .33, 1047–1057, 1995.
- [4] N. Güven, Rev .Mineral.19, 497– 559, 1988.
- [5] S. Bendou, Mémoire de magister, Université de Boumerdes, 2009.
- [6] G.M. Hernandez, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 2002.
- [7] B. Nabile, Mémoire de magister, Université de Skikda, 2007.
- [8] C. Abdelouahab, H. Ait Amar, Rev. Int, Sci de l'Eau. 3, 33-40 , 1987.
- [9] A. Benali, Mémoire de master, Université de Tlemcen, 2013.
- [10] M. EI-Batouti, O. Sadek, F.F Assaad, J. Colloid Int. Science. 259, 223-227, 2003.
- [11] M. Auboiroux, Thèse de doctorat, 'Université de d'Orléans , 1998.
- [12] T.H. Kozaki, S. Sato, H. Ohashi. Engineering Geology .54, 223-230, 1999.
- [13] G.G. Sandra, J. Mats, W. Susanna, J. Colloid Int. Sci. 298, 694- 705, 2006.
- [14] B. Adel, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg I, 2006.
- [15] J.V. Crivello, J.L. Lee, D.A Conlon, J. Polym Sci. Polym Chem .Ed. 24-1251, 1986.
- [16] J. Ishizu, K. Inagaji, K. Bessho, T. Fukutomi, Makromol Chem. 185-1169, 1984.
- [17] J. Israelachvili, Academic Press , London .Second edition , 1992.
- [18] H.H Murray, Chapter 6, Elsevier Science. Edition ISBN :2, 2007.
- [19] Shen Y.H, Water Research. 36, 1107, 2002.
- [20] J. Ojiang, C. Cooper, S. Ouki, Chemosphère. 47, 711, 2002.
- [21] G. Muller, J.P. Laine, J.C. Fenyo, J. Polym Sci , Polym Chem.Ed . 17, 659-672, 1979.
- [22] J. Klein, R.Heitzman, Makromol ,Chem.179,8, 1895-1904, 1978.
- [23] A. Pross, K. Platokwski, Reichert, Polym , Int .45(1): 22, 1998.
- [24] T.M. Chen, Y.F. Wan, T. Sakaguchi, Y.J. Li, M. Kitamura, T. Nakayada, I. Sakurai, J. Eur.Polym.32(11): 1263, 1996.
- [25] I. Cakmak, B. Hazer, Y. Yagci, J. Eur. Polym. 27(1): 101, 1991.
- [26] R. Saito, X. Ni, A. Ichimura, K. Ishizu K, J. Appl. Polym. Sci. 69 (2): 211, 1998.
- [27] B. Robert, M. Bolte, J. Lamaire, J. Chem. Phys. Biol. 82: 361, 1985.
- [28] S.S. Samandari, H. Ozan Gulcan, Springer International Publishing Switzerland; 09; , 2014.
- [29] J. Billingham, C. Breen, J.O. Rawson, J. Yarwood, B.E. Mann, J. Colloid Int. Science. 193, 183–189, 1997.
- [30] A. Özcan Safa, B. Erdem, A. Özcan, J. Hazard. Mater. B133, 154-161, 2006.

- [31] E. Gailliez-Degremont, M. Bacquet, J. Laureyns, M. Morcellet, J. Appl Polym Sci. 65, 871– 882,1997
- [32] N. Oztekin, A. Alemdar, N. Gungor and Erim, F B Lett. 55, 73-76,2002.
- [33] G. Churchman Jock, Sci. 21, 177-189,2002.
- [34] J. Majault, Editions Eyrolles,161.
- [35] G. Booth, H.R. Zollinge, H. McLaren, W.G. Sharples, A. Westwell, VCH.Weinheim. A9,79,1986.
- [36] H. Zollinger, VCH,1987.
- [37] P. Cooper, Aden Press,1995.
- [38] M. Capon, V. Courilleu, C. Nantes, Culture et technique,1999.
- [39] H.Y. Shu, M.C. Chang .Dyes and Pigments.65:25-31,2005.
- [40] U. Pagga , D. Brown , Chemosphere .15:479-491,1986.
- [41] S. Moncada, R.M. Palmer, Rev. 43; 109–142,1991.
- [42] E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, Cancer research.39:4412-4417,1979.
- [43] M. Stolte, M. Vieth, Acta Endosc. 31 (2) 125–130,2001.
- [44] Y. Bentahar, Thèse de doctorat, Université Côte d'Azur,2016.
- [45] F.P. Vandeseer, Thèse de doctorat, Université de Wageningen Pays-Bas,2002.
- [46] S. Papic, N. Koprivanac, A. Bozic, L. C. Technol. 116, 352-358 ,2000.
- [47] D. Ghosh, K. Bhattacharyya, Appl Clay Sci., 20, 295-300,2002.
- [48] K. Dae Jung,K. Namgoo, G.S. Wang, H.K. Seoung, J. Chemical Eng.137,244–250,2008.
- [49] H. Montacer, Contribution à l'étude du devenir de la Therbutylazine dans le sol et l'eau 1999.
- [50] C. Bosinco, Thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour,1997.
- [51] E. Benaissa, Mémoire de Master, Université de Tlemcen ,2012.
- [52] S. Moumenine, Mémoire d'ingénieur d'état, Université de Tlemcen ,2011.
- [53] S. Lagergren , Zur ,Handlingar.24 1–39,1898
- [54] W.J. Weber, J.C. Morris, Journal of the Sanitary Engineering Division.89:31-60,1963.
- [55] M. Basibuyuk , C.F. Forster, Process Biochemistry .38:1311-1316,2003.
- [56] J. Ma, F. Yu, L. Zhou , L. Jin , M.X. Yang , Luan J S, Y.H. Tang, H.B. Fan, Z.W. Yuan, J.H. Chen, Appl. Mater. Interfaces.4, 5749-5760, 2012.
- [57] C.H. Giles, D. Smith, J. Colloid Inte , Sci. 47.755-765,1974.
- [58] W. Stumm, J.J. Morgan, Aquatic chemistry, Ed.2, Wiley inter-science J. Wiley & sons,1981.

[59] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Argon.31.239-257,1980.

[60] A. Abouzaid, Thèse de doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc,2001

*Chapitre II*  
*Techniques Expérimentales*

## II.1. Introduction

Plusieurs techniques ont été utilisées dans ce travail pour déterminer les propriétés physico-chimiques de nos composites à savoir :

- La spectrophotométrie UV-Visible pour déterminer les taux d'adsorption des colorants.
- La spectroscopie infrarouge (IR) pour détecter les groupements structuraux présents.
- La diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer la minéralogie des composites.
- L'analyse thermogravimétrique (ATG) pour suivre le comportement thermique de composite.

## II.2. La spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est la technique la plus utilisée pour la détermination de la teneur des colorants en solution. C'est une technique basée sur la capacité de certaines molécules à adsorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. La lumière monochromatique sous forme d'un rayonnement traverse une cuve contenant une solution absorbante. Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise.

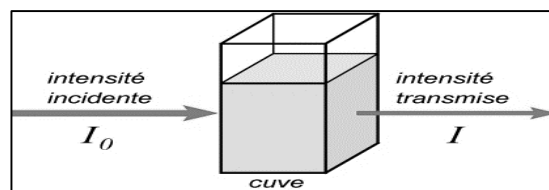


Figure II.1 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-Visible.

### II.2.1. Loi de Beer -Lambert

La loi de Beer-Lambert consiste à étudier la relation entre l'intensité de la lumière incidente et celle de la lumière transmise. Cette relation s'écrit :

$$A = \text{Log} \left( \frac{I_0}{I} \right) = \epsilon \cdot C \cdot l$$

Avec :

**I<sub>0</sub>** : L'intensité de la lumière incidente.

**I** : L'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmis)

**A** : L'absorbance ou la densité optique. C'est une valeur sans unité.

**ε** : Coefficient d'extinction molaire, exprimé en L. mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.

**C** : Concentration molaire de la solution, exprimée en mol. L<sup>-1</sup>.

**l** : la longueur de la cuve, l = 1 cm dans notre cas .

Dans cette étude les mesures spectrophotométriques UV-Visible sont effectuées dans notre laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques LAEPO, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible Optizen 1412 .



**Figure II.2 :** Spectrophotomètre UV-visible Model Optizen 1412 V.

### **II.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)**

La spectroscopie infrarouge est une technique qui mesure l'excitation vibrationnelle des atomes autour des liaisons qui les unissent. L'absorption d'une radiation infrarouge aura pour effet de faire vibrer les différentes liaisons chimiques en modifiant les distances interatomiques et les angles normaux de liaisons. On distingue deux modes de vibrations :

- les vibrations d'élongation, généralement intenses.
- les vibrations de déformation, où l'on distingue les déformations dans le plan, hors plan.

Concernant notre travail, nous avons utilisé cette technique pour confirmer la présence de notre matière organique dans nos composites et aussi la présence éventuelle des groupements carbonates. Pour collecter les spectres IR, un spectrophotomètre de type Agilent Technologies Cary 600 Séries FTIR spectromètre, du laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques LAEPO a été utilisé.



**Figure II.3 :** Spectrophotomètre Infra-Rouge à transformée de fourrier (FTIR) de type Agilent Technologies Cary 600.



#### II.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique qui consiste à suivre la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température de traitement. Ce qui permet le suivi des réactions chimiques susceptibles de se produire au sein de la substance. Dans notre travail, les analyses thermogravimétriques ont été effectuées à l'aide d'un appareil analyseur thermogravimétrique modèle TA instrument de type Q600 figure II-4. L'échantillon subit un traitement thermique à partir de 50 °C jusqu'à 800 °C avec une vitesse constante programmée à 10 °C par minute. Le flux d'azote est de 100  $\text{ML}\cdot\text{min}^{-1}$ . La masse utilisée pour chacune des échantillons varie de 5 à 10 mg.



**Figure II.4 :** Appareil TA Instrument SDT Q600.

#### II.5. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique puissante pour l'étude des cristaux à l'état solide. Elle permet d'accéder à leur structure cristalline. Elle est indispensable à l'identification des minéraux argileux des argiles naturelles ainsi que les minéraux (impuretés) associés. Le principe de cette technique est basé sur la diffusion des rayons X par la matière. Ce phénomène de diffusion est le résultat d'une interaction entre le faisceau de rayons X et la matière. Le processus de diffraction des rayons X par la matière est interprété par la loi de Bragg qui consiste à déterminer les directions selon lesquelles les interférences des rayons diffusés sont constructives (pics de diffractions). Cette loi est exprimée par l'équation suivante :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

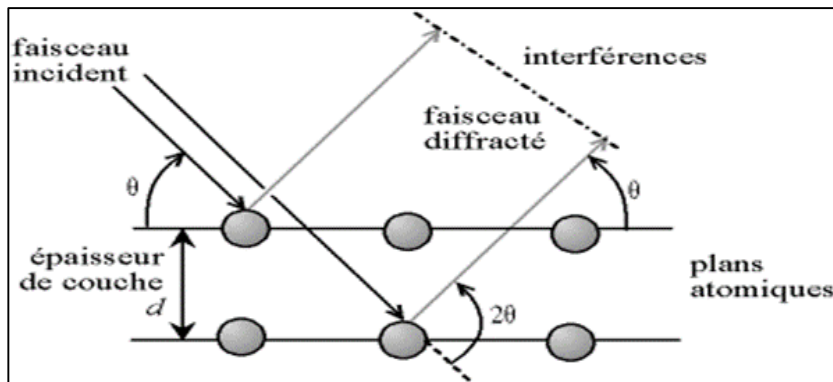
Avec :

$d_{hkl}$  : Distance inter-réticulaire exprimé en Å.

$n$  : Nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion.

$\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement utilisé exprimée en nm .

$\theta$  : Angle de diffraction en (°).



**Figure II.5** : Schéma représentatif du phénomène de diffraction des rayons X.

Les diffractogrammes DRX pour les différents composites synthétisés dans le présent travail sont enregistrés à l'état solide en utilisant un diffractomètre de rayon X Rigaku (Figure II.6) au Laboratoire d'application des électrolytes et des polyélectrolytes organiques (LAEPO).



**Figure II.6** : diffractomètre de rayon X (DRX) Rigaku.

**Références**

[1] B.Bacquet Martel, B. Morcellet ,K.I. Benabadji, K. Medjahed, A. Mansri , A.H. Meniai .M.J. Bencheikh Lehocine. Materials Letters. 58 ,455– 459,2004.

## *Résultats et Discussion*

### **III. Introduction**

Les techniques basées sur l'adsorption sont largement utilisées pour l'élimination des polluants aussi bien organique qu'inorganique des rejets industriels en général et des colorants issus de l'industrie textile en particuliers. Souvent ces sites industriels sont obligés par la loi de mettre au point des stations de traitement de leurs rejets avant diversement dans la nature. Le charbon actif est l'un des adsorbants qui possède une grande capacité d'adsorption de ces molécules organiques grâce à sa surface spécifique élevée riches en sites actifs. Toutefois le coût élevé de ce matériau et sa régénération difficile ont conduit de nombreux chercheurs à se focaliser sur d'autres alternatives. Rafatullah et al. [1] ont regroupé dans une revue les principaux adsorbants naturels qui ont été utilisés comme adsorbants de faible coût du bleu de méthylène.

Hu et al. [2] ont étudié l'adsorption d'un colorant basique (rouge) sur une bentonite naturelle. De leurs côtés, Al-Asheh et al. [3]. ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène dans une solution aqueuse par une bentonite naturelle et une bentonite activé par un acide fort.

Ozcan et al. [4] ont étudié l'adsorption d'un colorant acide (Bleu 193) dans une solution aqueuse par une bentonite sodifiée, et par des bentonites modifiées organiquement par intercalation des sels d'ammonium [5]. En effet, Baskaralingam et al. [6] ont étudié l'adsorption de colorants acides sur des bentonites modifiées par des sels d'ammonium.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la préparation des composites [Bentonite/Acrylamide/Bis-acrylamide] et à leurs applications à l'adsorption de deux colorants. Le premier est le bleu de méthylène qui cationique, tandis que le deuxième est l'acide bleu 113 qui est anionique.

Dû au fait que les colorants anioniques sont chargés négativement, la surface des bentonites doit être modifiée par un surfactant cationique pour avoir une bonne adsorption de ces colorants. Par un simple échange d'ions, les cations inorganiques dans l'espace inter feuillet de la bentonite pourraient être échangés par le cation du surfactant organique.

Dans cette étude nous sommes intéressés à la rétention de deux colorants par le même composite. Cependant, l'adsorption de deuxième colorant (acide bleu 113) est effectuée par notre composite [Bentonite/Acrylamide/Bis-acrylamide] mais après la rétention du premier colorant (bleu de méthylène).

## **Partie 1 Synthèse et Caractérisation**

### **III.1.1. Protocole d'adsorption des colorants**

Dans ce travail nous sommes intéressés à l'adsorption des deux colorants l'un est le bleu de méthylène (BM) cationique et l'autre est l'acide bleu acide 113 (AB 113) anionique par nos composites.

Pour l'adsorption de BM nous avons préparé deux composites [Bentonite /Acrylamide /Bis-acrylamide] ( $P_1$  et  $P_2$ ). La différence entre les deux composites est la quantité de bis-acrylamide contenue.

La rétention d'AB 113 a été réalisée par le composite  $P_2$  mais après la rétention de Bleu de méthylène nommé  $P_{2+BM}$ .

#### **III.1 .1.1 Préparation des composites $P_1$ et $P_2$**

Pour la préparation de composites Bentonite/polymère on peut citer le mode opératoire suivant :

Dans un ballon de 100 mL, dissoudre 5 g de bentonite (BN) dans 40 mL d'eau distillée chaude. Dans un bécher dissoudre 0,5g de monomère d'acrylamide (AM) purifié et séché dans 10 mL d'eau distillée. Ajouter à la solution de bécher 0,01 g de bis-acrylamide (Bis-AM) et agiter jusqu'à la dissolution complète de mélange. Mélanger les deux solutions dans le ballon et agiter le mélange pendant 30 minutes. Dans un tube à hémolyse dissoudre 0,05 g de persulfate d'ammonium (APS) dans 1 mL d'eau distillée. Ajouter ensuite cette solution d'APS au mélange précédent et agiter pendant 5 min. Porter à reflux le mélange jusqu'à l'obtention d'un gel (solution très visqueuse). Précipiter le produit obtenu dans un volume correspondant d'éthanol au moins 3 fois. Filtrer et sécher à 70 °C pendant 24 h le produit obtenu.

Ce mode opératoire est utilisé pour la préparation des deux composites  $P_1$  et  $P_2$  et la seule différence entre les deux c'est la quantité de bis-acrylamide ajoutée ; le deuxième composite  $P_2$  contient 0.05 g de bis-acrylamide au lieu de 0.01 g.

#### **III.1.1.2. Préparation de composite $P_{2+BM}$**

Dans une erlenmeyer de 2L, dissoudre 1 g de  $P_2$  dans 1600 mL d'une solution de bleu de méthylène de concentration initiale de 20 mg. L<sup>-1</sup> et agiter le mélange pendant 3 heures. Cette préparation a été réalisée sans ajustement du pH. Après l'agitation laissez le mélange à décanter pendant 10 min. Sécher à 70°C pendant 48 h et Récupérer le produit obtenu.



Figure III.1.1 : Quelques étapes pour la préparation de  $P_{2+BM}$ .

### III.1.2. Caractérisation

#### III.1.2.1. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

La stabilité thermique des composites a été suivie par analyse thermogravimétrique ATG qui permet de suivre la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température. La figure III.1.2 représente les thermogrammes des composites.

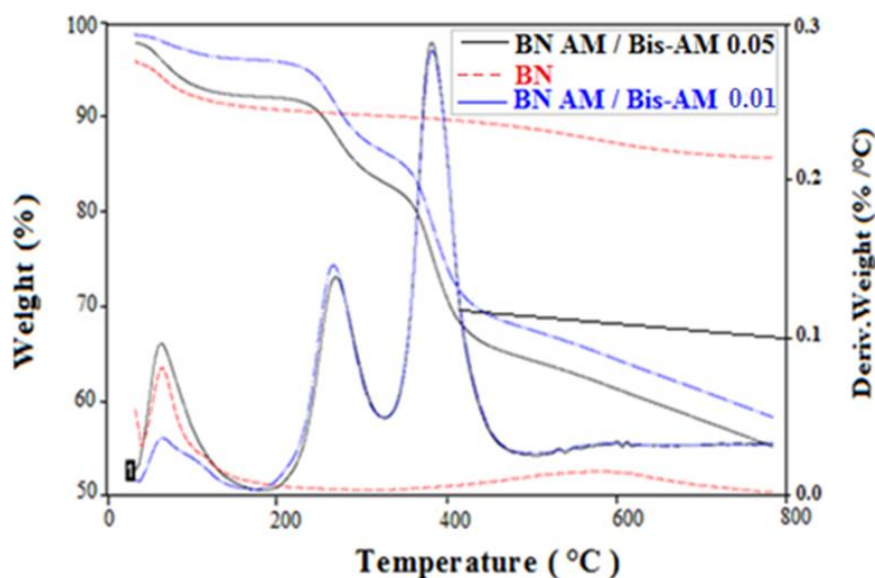


Figure III.1.2: Thermogrammes ATG et DTG.

Le thermogramme de bentonite (BN) montre deux zones de perte de masse.

- La première perte de masse de 50 à 200 °C est attribuée à une perte due à l'évaporation d'eau contenue dans l'argile, que l'on qualifie d'eau d'hydratation. Il s'agit d'une eau physisorbée sur les surfaces externes des feuillets et dans les espaces interfoliaires.
- Une autre perte de masse à 600°C correspond à la libération d'eau formée par la condensation des groupements silanol. Il s'agit de l'eau issue de la déshydroxylation des feuillets (eau structurale).

Les thermogrammes de  $P_1$  et  $P_2$  montrent quatre zones de perte de masse.

- La première perte de masse de 50 à 200 °C est due à l'évaporation de l'eau physisorbée.

- La deuxième perte de masse de 200 à 330 °C est attribuée à la dégradation des groupements amides du polyacrylamide non modifié (non réticulé).
- La troisième de 330 to 600°C correspond aux chaînes de polyacrylamide réticulé par le bis-acrylamide.
- La dernière perte de 600 à 800 °C est attribuée à la déshydroxylation des feuillets de la bentonite.

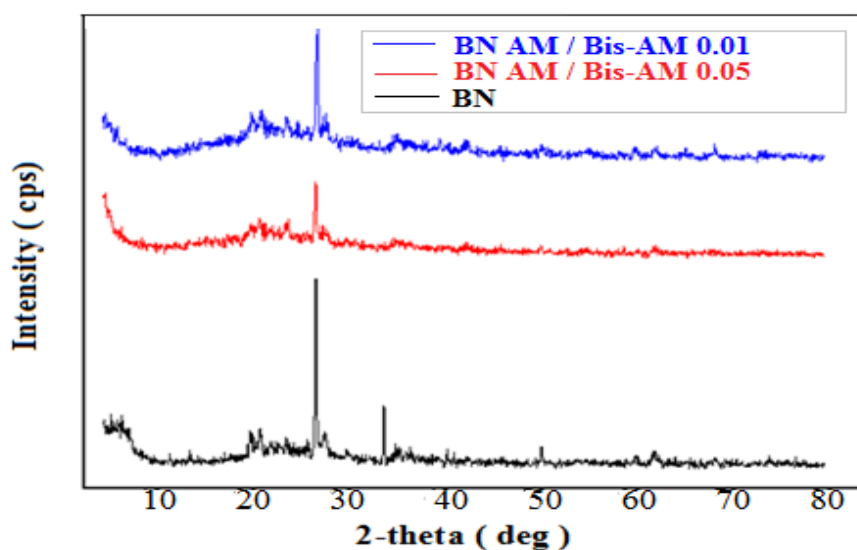
Le tableau suivant regroupe les différents pourcentages de perte de masse des quatre zones.

**Tableau III.1.1** : Les pourcentages de la perte de masse des différentes quatre zones.

Echantillon	Perte de masse (%)			
	Eau et Solvant	PAM non réticulé	PAM réticulé	Déshydroxylation
	50 à 200 °C	200 à 330 °C	330 à 600°C	600 à 800 °C
BN	4,94	-	-	5,22
P <sub>1</sub>	5,1	9,58	21,71	6,03
P <sub>2</sub>	5,76	8,98	21,60	6,09

### III.1.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

L'étude par diffraction des rayons X (DRX) entamée dans le cadre de ce travail avait pour le but de déterminer la composition minéralogique des composites étudiées. Les mesures ont été réalisées selon la méthode de poudre. La figure III.1.3 présente les diffractogrammes de bentonite (BN), composite P<sub>1</sub> [BN/AM / Bis-AM 0,01] et composite P<sub>2</sub> [BN/AM / Bis-AM 0,05].



**Figure III.1.3** : Diffractogramme de diffraction des rayons X du P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> et BN.

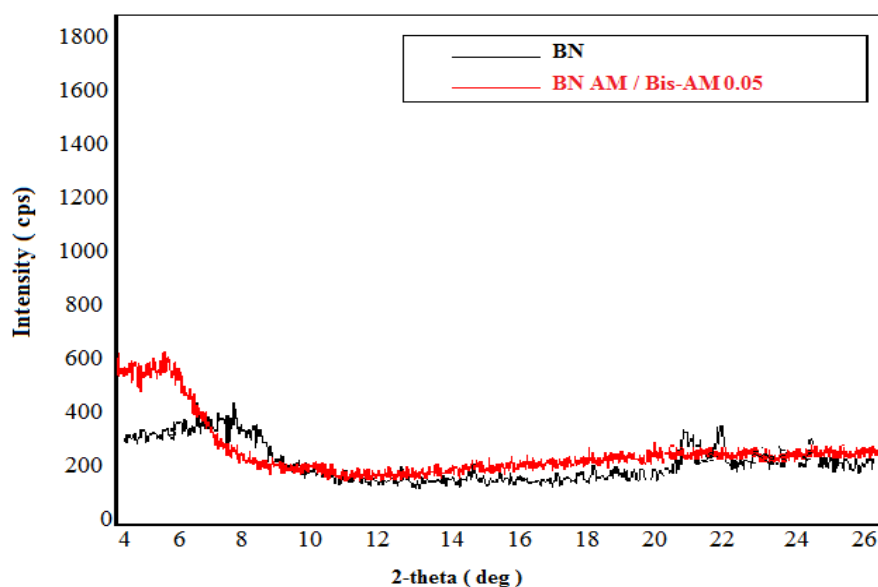


La bentonite renferme dans sa structure la montmorillonite comme constituant principal. Le diffractogramme de la bentonite indique aussi la présence de quartz, feldspath, dolomite, calcite et Illite regroupés dans le tableau III.1.2.

**Tableau III.1.2** : Les différents minéraux présents dans la Bentonite.

Minéraux argileux							
Montmorillonite	Quartz	Dolomite	Feldspath	Calcite	Illite	Calcite	Pyrite
2-theta (deg)							
5,0	20,9	22,1	27,5	29,9	34,6	29,5	33,1

Notre intérêt va se fixer sur le déplacement du premier pic de diffraction qui correspond au plan [001] du groupe d'argile caractérisant la distance interfoliaire.



**Figure III.1.4**: Diffractogramme de diffraction des rayons X de P<sub>2</sub> et BN.

Le diffractogramme DRX de la bentonite modifiée permet de suivre l'évolution de la distance interfoliaire. La bentonite (BN) présente une distance interfoliaire ( $d_{001} = 12,7 \text{ \AA}$ ) qui caractérise la distance de répétition du motif cristallographique dans la direction (001).

La modification de BN est vérifiée par la mesure de l'augmentation de la distance réticulaire  $d_{001}$ . On remarque que cette distance réticulaire passe de  $12,7 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 6,98^\circ$ ) dans la bentonite à  $18,01 \text{ \AA}$  ( $2\theta = 4,9^\circ$ ) dans le cas du composite P<sub>2</sub> [BN /AM / Bis-AM 0,05].

Les différentes valeurs de la distance interfoliaire  $d_{001}$  de tous les échantillons sont rassemblées dans le tableau III.1.3.

**Tableau III.1.3:** Distances interréticulaires caractéristiques des différents Produits utilisés.

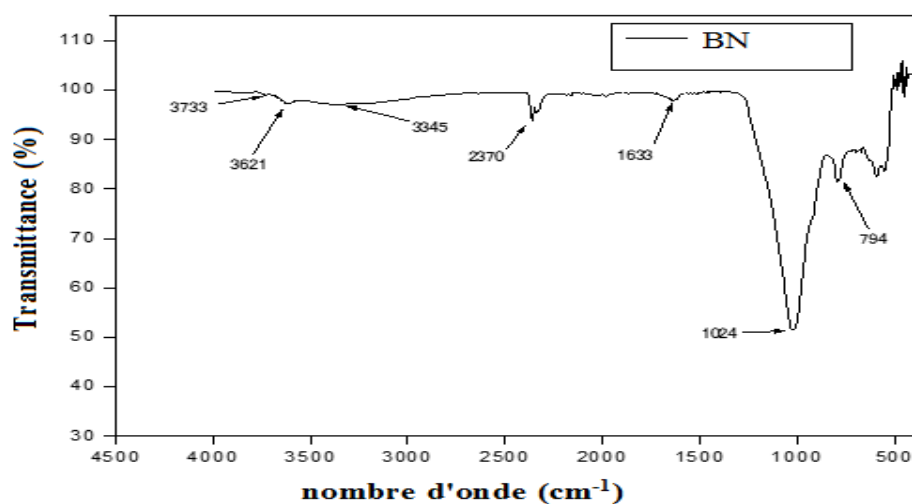
Echantillon	2-theta (deg)	d (001) (Å)
BN	6,95	12,70
P <sub>1</sub>	5,1	17,30
P <sub>2</sub>	4,9	18,01

### III.1.2.3. Analyse Infrarouge (FTIR)

L'étude des argiles par spectroscopie infrarouge (FTIR) a pour but de déterminer les différentes fonctions chimiques présentes à la surface de ces solides.

- **Bentonite**

Le spectre ci-dessus représente l'IR de la bentonite, tandis que ces principales bandes caractéristiques sont regroupées dans le tableau III.1.5:



**Figure III.1.5 :** Spectre Infra-rouge de la Bentonite (BN).

**Tableau III.1.4 :** Principales bandes d'absorption de cette bentonite.

<b>Bandes (cm<sup>-1</sup>)</b>	3621	1633	1024	794
<b>Groupement</b>	OH	OH	Si-O	Si-O-Al

#### 1. Bandes d'adsorption caractéristiques de la phase argileuse

Ces bandes correspondent aux liaisons Si-O, Si-O-M, M-O-H où (M= Al, Fe et Mg) existantes entre les anions et les cations situés en sites octaédriques ou tétraédriques, ainsi qu'un grand nombre des groupements OH [1].

##### 1.1. Liaisons O-H

- La bande moyenne qui est centrée à 1633 cm<sup>-1</sup> est attribuée aux vibrations de valence (allongement) de la liaison O-H de l'eau de constitution.

- La bande large située dans l'intervalle 3200-3700  $\text{cm}^{-1}$ , est très caractéristique des montmorillonites. Ce dernier pic correspond aux vibrations d'allongement de la liaison des groupements OH de la couche octaédrique, soit à un atome d'aluminium et un atome de magnésium ( $3621\text{cm}^{-1}$ ) soit à deux atomes d'aluminium ( $3345\text{cm}^{-1}$ ).
- La bande à 2370  $\text{cm}^{-1}$ , correspond aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau.

### **1.2. Les liaisons Si-O**

- La bande moyenne située entre 900-1200  $\text{cm}^{-1}$  et centrée vers 1024  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.

### **2. Bandes d'absorption caractéristiques des impuretés cristallines**

- Une très faible bande à 794  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations des liaisons Si-O du quartz.
  - **Composites P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub>**

Les spectres infrarouges des composites P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub> sont représenté dans les figures III.1.6 et III.1.7 :

D'après Ces Figures nous constatons également l'apparition des nouvelles bandes d'absorption relatives aux molécules de l'acrylamide et de bis-acrylamide dans les composites, confirmant la modification de la bentonite. Le tableau III.1.5 résume les attributions de ces différentes bandes [2].

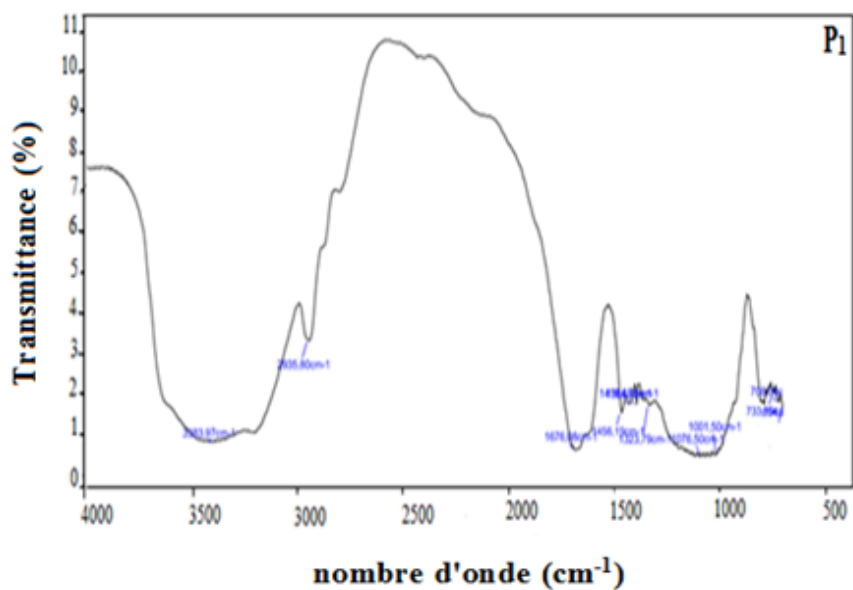


Figure III.1.6 : Spectre infra rouge de P<sub>1</sub>.

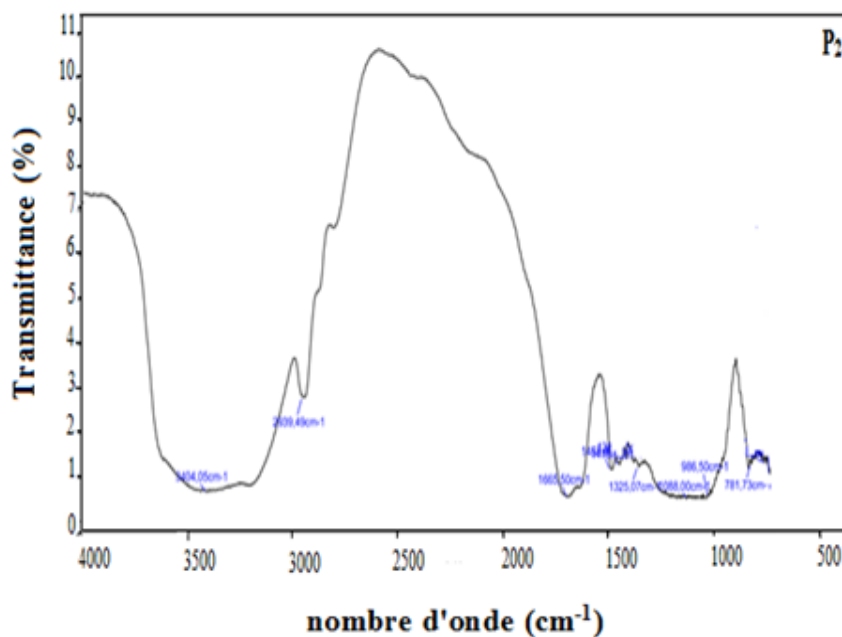


Figure III.1.7 : Spectre infra rouge de P<sub>2</sub>.

**Tableau III.1.5:** Attribution des différentes bandes de vibration de P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub>.

Fréquence $\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Attribution	Nature
3383,97	N-H	Elongation
2935,80	C-N et C-H	Elongation
1676,08	C=O	Elongation
1456,19 et 1329,79	CH <sub>2</sub>	Elongation

**Référence**

[1] K.I. Benabadji, Thèse de doctorat, Université Tlemcen, 2004 .

[2] D.R. Biswal, R.P. Singh, Carbohydrate Polymers.57,379–387,2004.

**Partie 2 Méthodes d'application des composites au rétention des colorants****III.2.1. Préparation des solutions de colorants**

Les solutions de colorant utilisées sont préparées en tenant compte de leurs solubilités. Pour tous les composés étudiés, nous avons utilisé la même méthode, qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration  $1\text{g. L}^{-1}$ , à partir de laquelle nous préparons par dilutions successives, une série des solutions de concentrations et des pH bien déterminées.

L'ajustement du pH a été effectué par l'ajoute d'acide chlorhydrique ( $0,1\text{M}$ ) ou par une solution de soude ( $0,1\text{M}$ ). Toutes les solutions utilisées dans ces expériences ont été préparées par l'eau distillée.

**III.2.2. Les différents paramètres étudier dans ce travail**

- **pH isoélectrique (pH  $P_{ZC}$ )**

Le pH isoélectrique ou le pH de charges nulles c'est un paramètre très important pour donner une estimation sur la charge de surface portée par les adsorbants. Pour ce fait,  $50\text{mL}$  d'une solution de chlorure de potassium ( $\text{KCl } 0,1\text{N}$ ) sont ajoutés à  $30\text{ mg}$  d'adsorbant ( $P_1, P_2, P_{2+BM}$ ) à des pH variant de 2 à 11. Après 24 heures d'agitation le pH final est mesuré.

- **Effet du pH initiale de colorant**

L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption de bleu de méthylène a été effectuée en utilisant les mêmes rapports solide-liquide  $25\text{ mg}$  de composite et  $40\text{ml}$  d'une solution de bleu de méthylène avec la même concentration initiale  $20\text{ mg. L}^{-1}$ . Les valeurs du pH varient de 2 à 11 et la vitesse d'agitation a été fixée à  $400\text{ tr/min}$  pendant 3 heures.

Pour le deuxième colorant l'acide bleu 113 le même protocole expérimental a été utilisé sauf la concentration initiale du (AB 113) est égale  $50\text{ mg. L}^{-1}$ .

- **Effet de la masse initiale de l'adsorbant**

Afin d'étudier l'effet de pH, des différentes masses [ $10,15,20,25,30,40\text{ mg}$ ] ont été mise en contact avec  $40\text{ ml}$  d'une solution de bleu de méthylène de  $20\text{mg.L}^{-1}$  pendant 3 heures d'agitation de  $400\text{ tr/min}$ . Cette étude a été effectuée sans ajustement du pH.

Pour l'acide bleu 113 des différentes masses [ $5,10,15,20,25,30,40\text{ mg}$ ] ont été mise en contact avec  $40\text{ ml}$  d'une solution de ce colorant de  $50\text{ mg.L}^{-1}$  pendant 3 heures, et le pH a été ajusté à 2,6

- **Cinétique d'adsorption**

Une quantité de  $25\text{ mg}$  de notre composite a été introduite dans une erlenmeyer qui contient  $40\text{ ml}$  du colorant. Les suspensions ont été agitées à l'aide d'un multi agitateur à une vitesse de  $400\text{ tr/min}$  pour les toutes les durées de contacte. Cette étude cinétique a été effectuée

sans ajustement du pH pour le bleu de méthylène et à pH=2,6 pour l'acide bleu 113. Et leurs concentrations initiales sont 20 mg. L<sup>-1</sup> et 50 mg. L<sup>-1</sup> respectivement.

- **Effet de la concentration initiale de colorant**

L'étude de l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption du bleu de méthylène a été effectuée en utilisant les mêmes rapports solide-liquide mentionnés précédemment. Cette expérience d'adsorption ont été menées sans ajustement du pH. La concentration initiale du bleu de méthylène est comprise entre 5 mg.L<sup>-1</sup> et 500 mg. L<sup>-1</sup>.

L'influence de concentration sur l'adsorption du (AB 113) par le P<sub>2+BM</sub> a été étudiée en utilisant les mêmes rapports solide-liquide et les mêmes conditions expérimentales mentionnées du (BM). Sauf le pH qui a été ajusté à 2,6.

- **Effet de la température**

L'adsorption est un processus qui peut être exothermique ou endothermique. A cet effet, nous avons suivie l'impact de la température sur l'adsorption du (BM) 20 mg. L<sup>-1</sup> et du (AB113) 50 mg. L<sup>-1</sup> sur nos composites. Nous avons adopté les mêmes rapports solide-liquide mentionnés précédemment et le même protocole expérimental. L'agitation des suspensions a été faite à l'aide d'un incubateur thermostat pendant 3 heures pour les températures suivantes [25.35.45.50] °C.

- **Teste de Relargage**

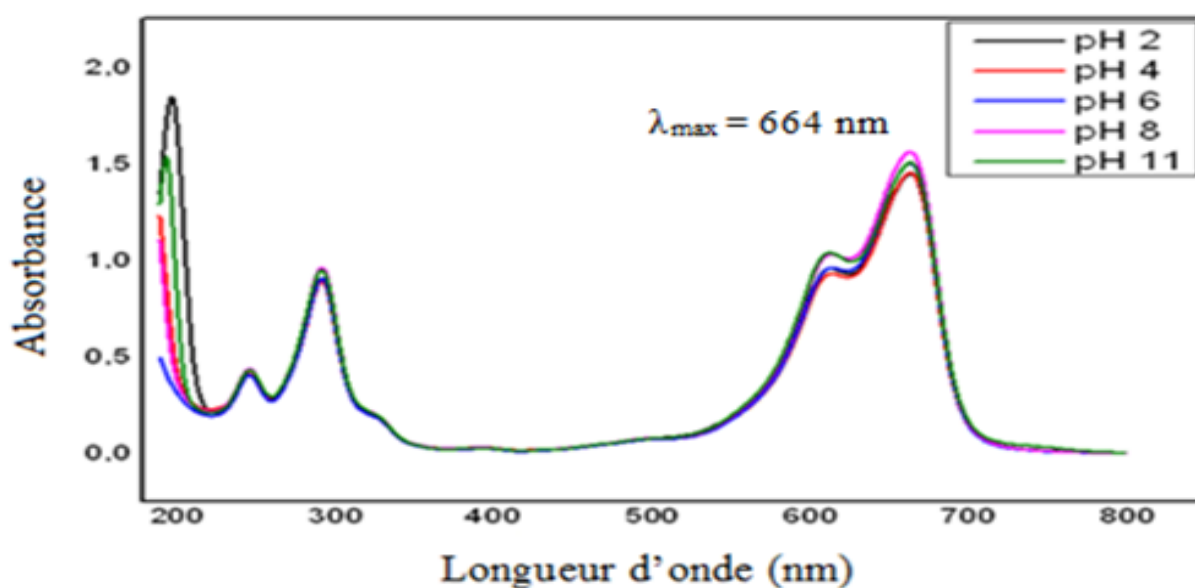
Teste de Relargage Une quantité de 25 mg de composite P<sub>2+BM</sub> a été introduite dans deux erlenmeyers. La première contient 40 ml d'une solution de HCl du pH=2,5 et la deuxième contient 40 ml d'une solution de NaOH du pH= 10,5. Les mélanges ont été agités à l'aide d'un multi agitateur à une vitesse de 400 tr/min pendant 24 heures.

## Partie 3 Rétention de Bleu de Méthylène

## III.3.1. Spectres UV Visible du colorant Bleu de méthylène BM

## III.3.1.1. Détermination de la longueur d'onde maximale

La détermination de la longueur d'adsorption maximale  $\lambda_{\max}$  est nécessaire pour faire une étude d'adsorption. Dans le but d'étudier l'influence du pH sur l'absorbance du bleu de méthylène, on effectue une série d'analyse sur la solution du (BM) de concentration 20 mg.L<sup>-1</sup> à différentes valeurs du pH [2-11]. Les spectres obtenus sont représentés sur la figure III. 3.1.



**Figure III.3.1 :** Spectre UV-Visible du bleu de méthylène en fonction du pH.

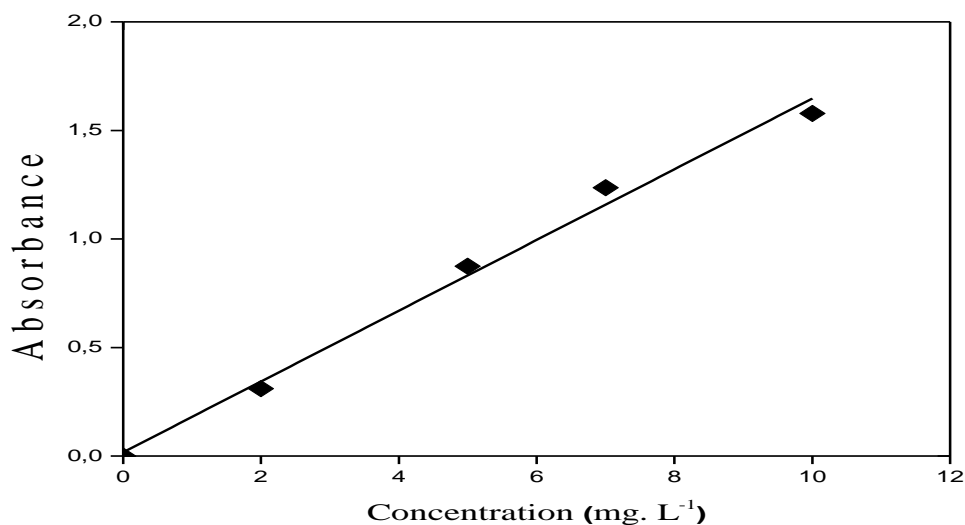
$$C_{\text{BM}}=20 \text{ mg. L}^{-1}$$

Les spectres représentés dans la figure III.1 montrent l'existence d'une bande intense à  $\lambda=664 \text{ nm}$ . On observe aucune variation de l'allure des courbes d'absorbance dans l'intervalle de pH étudié, ceci confirme la stabilité de groupe chromophore présent sur ce colorant. Donc cette valeur correspond à la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\max}=664\text{nm}$ ).

## III.3.1.2. Vérification de la loi de Beer-Lambert

Pour établir la courbe d'étalonnage, les solutions de bleu de méthylène de différentes concentrations sont préparées à partir d'une solution mère de 1g. L<sup>-1</sup>. La figure III.3.2 représente la courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.





**Figure. III.3. 2 :** Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène à  $\lambda_{\max} = 664$  nm.

La courbe d'étalonnage est une droite qui passe par l'origine et obéit à la loi de Beer – Lambert dans le domaine de concentration variant de 0 à 10 mg. L<sup>-1</sup>.

- **Loi de Beer –Lamber**

$$A = \varepsilon . C . l$$

- **L'équation de la courbe d'étalonnage s'écrit sous la forme suivante :**

- **$Y = 0,1629 . C + 0,0176$**
- Avec un coefficient de régression  $R^2 = 0.9917$ .
- Par analogie on a :  $\varepsilon = 0.1629 \text{ L.mol}^{-1} . \text{L}^{-1}$

L'application de cette loi permet de déterminer la concentration de la solution de colorant dans le sur le surnageant et le calcul de la quantité de colorant fixée sur le composite.

### III.3.2. L'influence des paramètres expérimentaux sur l'adsorption du (BM)

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence de différents paramètres sur la capacité d'adsorption tels que : la détermination du point de pH de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ), le pH initial de la solution de colorant, la masse initiale d'adsorbant, Le temps de contact, la concentration initiale en colorant et de la température. Pour déterminer la capacité d'adsorption, il est nécessaire de séparer le surnageant. La décantation de la suspension s'effectuée naturellement sans la nécessité d'une centrifugation de nos solutions après contact avec les composites P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub>.

III.3.2.1. pH de point de charge nulle  $pH_{pzc}$

D’après l’allure de la courbe  $\Delta pH = f(pH_i)$ , on peut déterminer le  $pH_{pzc}$ . L’intersection de la courbe avec l’axe qui passe par la valeur zéro donne le point isoélectrique ou le point de pH de charge nulle. Les résultats sont illustrés sur la Figure III.3.3 et le Tableau III.3.1.

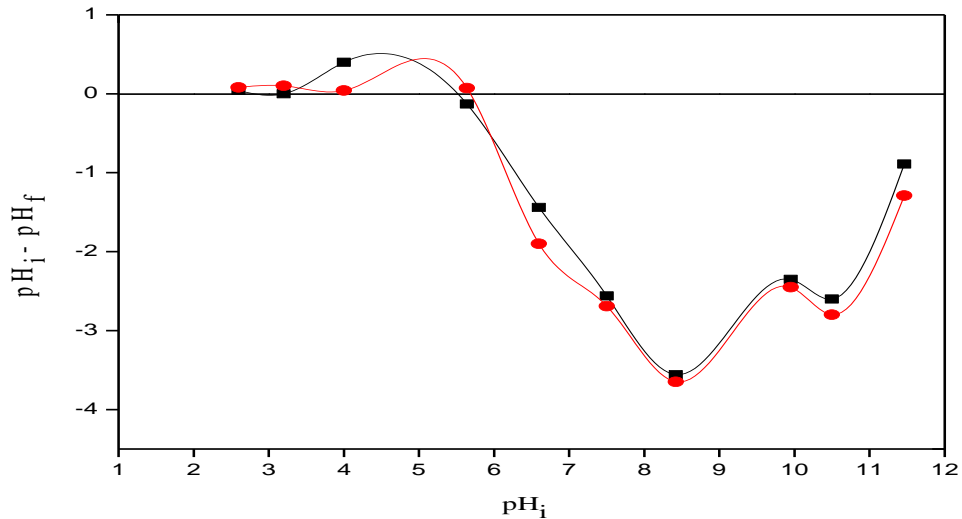


Figure III. 3.3 : Le comportement des composites en fonction du pH.

$P_1$  (■) et  $P_2$  (●) .

$m_{P1}$  et  $m_{P2}$  = 30mg,  $C_{KCl}$  = 0.1 N,  $V_{KCl}$  = 50 ml,  $t$  d’agitation = 24 h,  $T$  = 18°C.

Tableau III. 3.1 : Valeurs des points isoélectriques (PZC).

Les points isoélectriques (PZC)	
$P_1$	$P_2$
2.6	4

- $pH = pH_{pzc}$  : Les charges positives et négatives se compensent, il n’y a pas d’interactions électrostatiques entre les particules.
- $pH < pH_{pzc}$  : la charge des surfaces des composites est positive parce que les groupes fonctionnels seront protonés par un excès de protons  $H^+$  (milieu acide).
- $pH > pH_{pzc}$  : La surface prend une charge globale négative parce que les groupes fonctionnels seront déprotonés par la présence des ions  $OH^-$  (milieu basique) .

### III.3.2.2. L'effet du pH initial de la solution de colorant

Le pH initial du milieu c'est un paramètre nécessaire pour connaître l'état de la charge superficielle aussi bien de l'adsorbant que de l'adsorbat. Son effet sur l'adsorption du (BM) a été abordé en utilisant les mêmes rapports solide-liquide. Les valeurs de pH considérés varient de 2 à 11 sont ajusté par l'acide chlorhydrique (0,1N) ou par l'hydroxyde de sodium (0.1N). Les résultats sont représentés dans les figures suivantes :

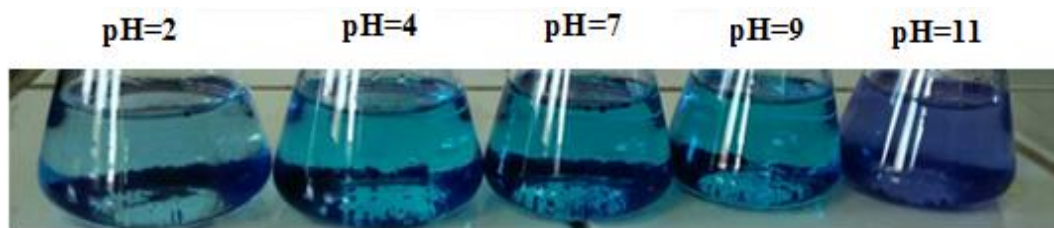
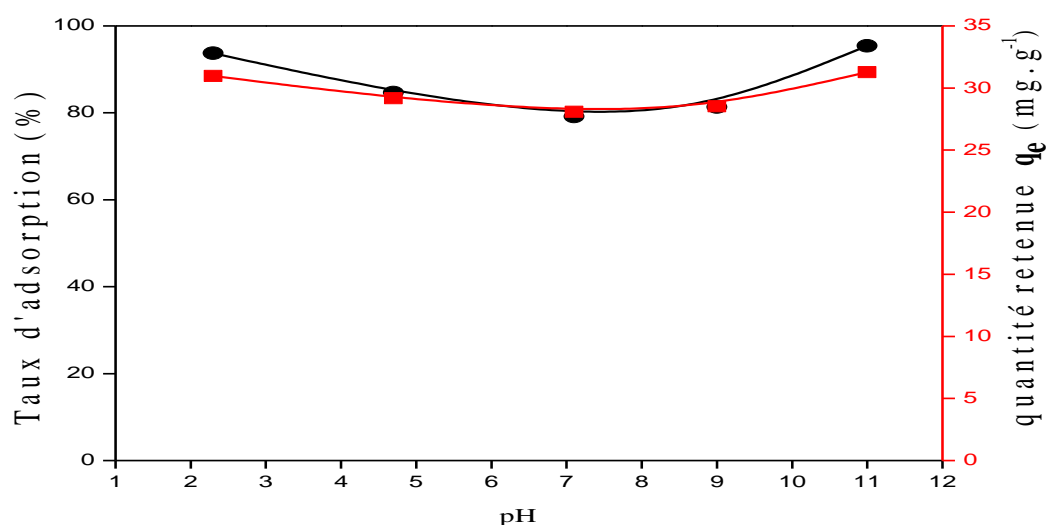


Figure III.3.4 : Solutions du (BM) avec P<sub>1</sub> pour différent pH.

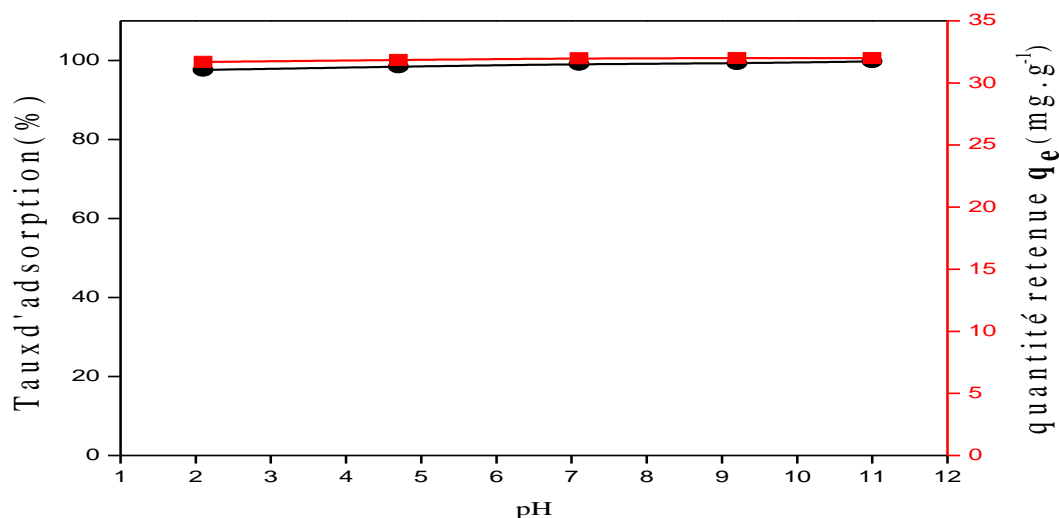


Figure III.3.5 : Solutions du (BM) avec P<sub>2</sub> pour différent pH.



**Figure III.3.6:** Variation de la quantité retenue et du pourcentage d'adsorption du (BM) par  $P_1$  en fonction du pH. Taux d'adsorption (●), quantité retenue (■).

$m_{P1} = 25 \text{ mg}$ ,  $C_{BM} = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $V_{\text{Solution}} = 40 \text{ ml}$ ,  $V^t_{\text{d'agitation}} = 400 \text{ tr/min}$ ,  $t_{\text{d'agitation}} = 3\text{h}$ ,  $T = 18^\circ\text{C}$ .



**Figure III.3.7:** Variation de la quantité retenue et du pourcentage d'adsorption du (BM) par  $P_2$  en fonction du pH. Taux d'adsorption (●), quantité retenue (■).

$m_{P2} = 25 \text{ mg}$ ,  $C_{BM} = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $V_{\text{Solution}} = 40 \text{ ml}$ ,  $V^t_{\text{d'agitation}} = 400 \text{ tr/min}$ ,  $t_{\text{d'agitation}} = 3\text{h}$ ,  $T = 18^\circ\text{C}$ .

Le taux d'adsorption à l'équilibre est important à  $\text{pH}=11$  (95,42 %) pour le  $P_1$  figure III.3.6. En effet, à ce pH, ce composite est chargé négativement comme l'a montré la Figure III.3.3. Parce que au milieu basique, la déprotonation des groupements hydroxydes de la surface des minéraux argileux particulièrement les groupements silanols et aluminols créent des sites

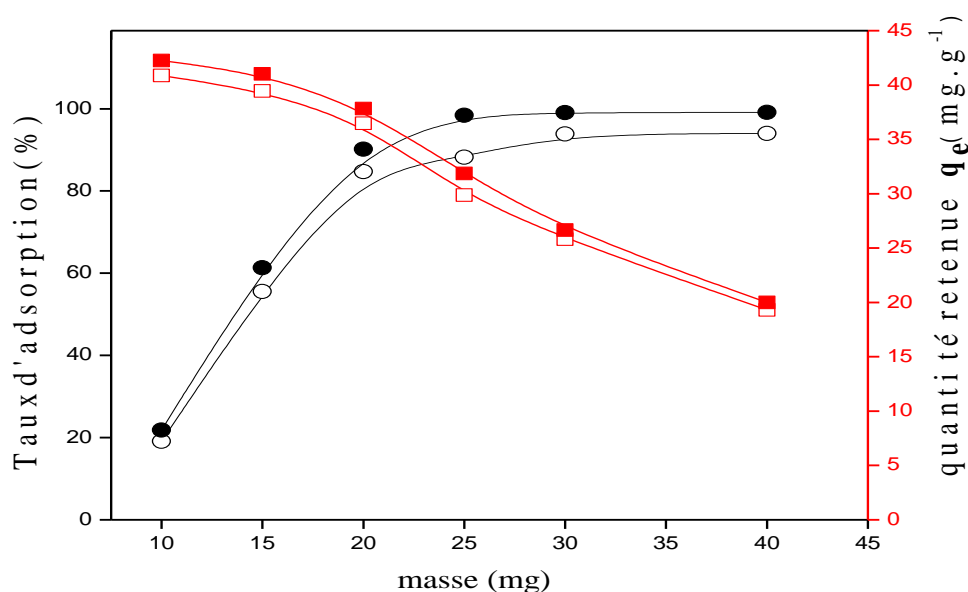
négatifs favorisant ainsi l'attraction des colorants cationiques. Ces interactions sont de type électrostatique qui s'établissent entre les charges négatives de la surface de notre composite et les ions ( $S^+$ ) présents sur la molécule de colorant (BM). A  $pH = 2,3$  qui est proche du  $pH_{pzc}$  le composite n'est pas chargé comme le montre la figure III. 3 mais le taux d'adsorption il reste toujours important (93,39%). Cela peut être expliqué par la présence des réticulations dans notre composite (bis-acrylamide agent de réticulation) qui jouent un rôle très important dans la création des réseaux chargés négatives à l'intérieure et par conséquent favorisent l'adsorption de colorant à l'intérieure.

Pour l'intervalle de  $pH$  [4,7 à 9] la capacité d'adsorption des cations organiques par la bentonite est indépendante du  $pH$  d'après Narine et Guy [7]. Bilgiç et al. [8] avaient observé que le  $pH$  n'a pas une influence significative sur l'adsorption du BM par la bentonite et par la sépiolite. Al Futaisi et al. [9] avaient précisé qu'à  $pH$  inférieur à 9, il n'y a pas d'influence significative sur l'adsorption du (BM) par la palygorskite, mais à  $pH$  supérieur à 9, une augmentation de la capacité d'adsorption du (BM) a été mise en évidence.

Pour le deuxième composite  $P_2$  (figure III.3.7), on remarque que le taux d'adsorption est très important par rapport à celle de  $P_1$ . Il est presque stable pour toute la gamme du  $pH$  [à  $pH=11$  (99.74%) et à  $pH=2.1$ (97.58%)]. Donc on peut dire que le composite  $P_2$  est indépendant du  $pH$ , il adsorbe le bleu de méthylène dans toute la gamme du  $pH$  [2-11] avec des taux d'adsorption très importants. Cela peut être expliqué par le nombre important de réticulations qui favorise l'adsorption du (BM).

### **III.3.2.3. Effet de la masse initiale d'adsorbant**

La Figure III.3.8 représenté la variation de taux d'adsorption et la quantité retenue en fonction de la masse des adsorbants  $P_1$  et  $P_2$ . Elle montre que le pourcentage d'élimination du (BM) augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente. Ceci est facilement compréhensible, car l'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente la surface spécifique et par conséquent le nombre des sites disponibles d'adsorption [10].



**Figure III.3.8 :** Influence de masses de composites sur l'adsorption bleu de méthylène.

Taux d'adsorption : P<sub>1</sub> (○), P<sub>2</sub> (●), quantité retenue P<sub>1</sub> (□), P<sub>2</sub> (■).

$C_{BM} = 20 \text{ mg. L}^{-1}$ ,  $V_{\text{Solution}} = 40 \text{ ml}$ ,  $V^t_{\text{d'agitation}} = 400 \text{ tr/min}$ ,  $t_{\text{d'agitation}} = 3\text{h}$ ,  $T = 18^\circ\text{C}$ .

Bien que le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la dose d'adsorbant, la quantité retenue diminue en fonction de la masse. Les quantités adsorbées du (BM) pour une masse de 10mg d'adsorbant sont de 40,88 mg. g<sup>-1</sup> pour le P<sub>1</sub> et 42,24 mg.g<sup>-1</sup> pour le P<sub>2</sub>. Notons que ces quantités ont diminuent de 40.88 mg. g<sup>-1</sup> jusqu'au 19,3 mg.g<sup>-1</sup> pour avec l'augmentation de la masse pour le P<sub>1</sub> et de 42,24 mg .g<sup>-1</sup> jusqu'au 20 pour le P<sub>2</sub>. Cette diminution peut être expliqué par la non-saturation des sites d'adsorption [11]. Cette proportionnalité inversée de l'adsorption résulte d'après la littérature [12], à la faible capacité d'adsorption de l'adsorbant qui est due à l'interaction entre les particules qui augmente par diffusion et diminuent l'air de la surface de l'adsorbant. En effet, l'augmentation de l'aire superficielle libre des grains pour les faibles masses peut être due à la diminution de la concentration de la suspension d'adsorbant ce qui entraîne la dispersion des grains dans la phase aqueuse. Par conséquent, les surfaces adsorbants seront plus exposées.

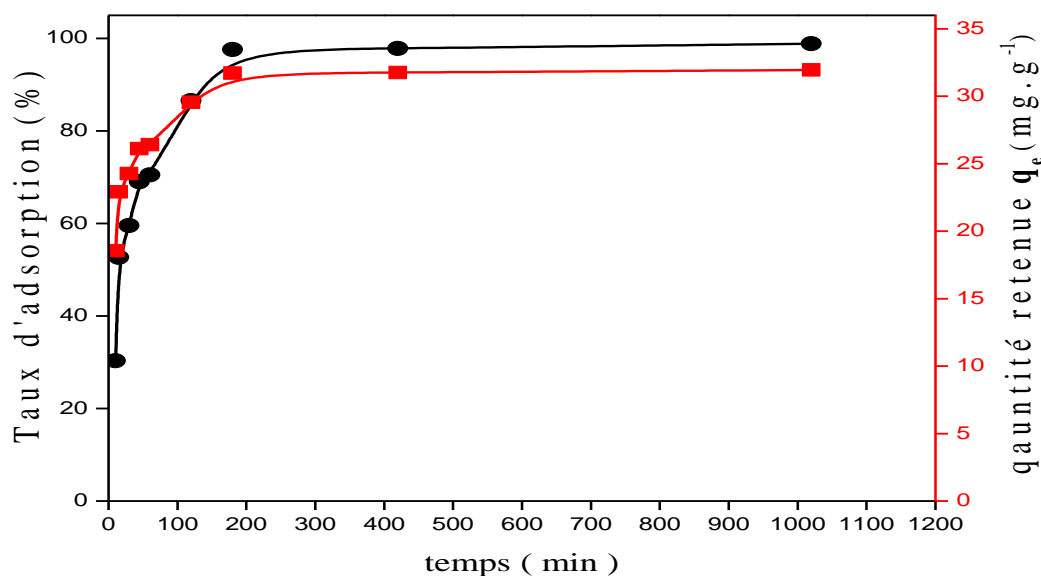
D'après ces résultats en remarque toujours que le P<sub>2</sub> favorise l'adsorption de colorant mieux que le P<sub>1</sub>.

L'élimination de la centrifugeuse fait partie des objectifs que nous cherchons dans ce travail. D'après les résultats obtenus par l'effet du pH et l'effet de masse nous avons observé que le P<sub>2</sub> favorise mieux la décantation que le P<sub>1</sub>. Donc nous avons choisi le P<sub>2</sub> pour le reste de l'étude.

### III.3.2.4. Cinétique d'adsorption du (BM) par le P<sub>2</sub>

Le temps de la mise en équilibre est un paramètre important qui permet la détermination de la vitesse d'élimination de colorant et par conséquent l'évaluation de l'efficacité de l'adsorbant. Dans ce travail, l'étude de la cinétique d'adsorption de notre système a été réalisée pour une durée maximal de 17h. La Figure III. 3.9 représente l'effet du temps de contact sur l'adsorption du (BM).

D'après la figure III.3.9 on remarque que le pourcentage d'élimination est augmenté parallèlement avec le temps, il atteint 69.01% après 1 heure mais cette valeur elle n'est pas fixée au cours du temps et continué à augmenter jusqu'un 3 heures d'agitation où le pourcentage de rétention égal 97,58 %. Cela montre que  $t=3$  h c'est le temps d'équilibre d'adsorption du bleu de méthylène par notre composite P<sub>2</sub>.



**Figure III.3.9 :** Influence du temps de contact sur l'adsorption du (BM) par le P<sub>2</sub>.

Taux d'adsorption (●), quantité retenue (■).

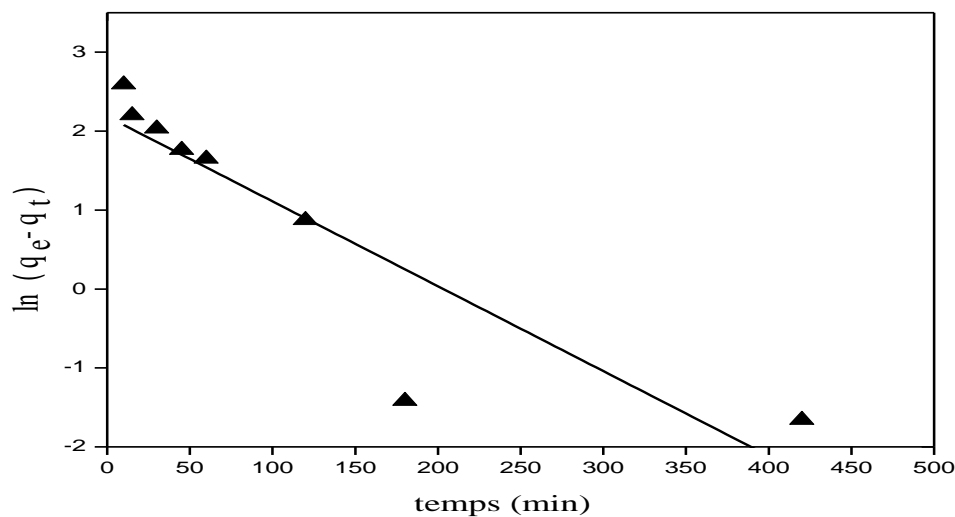
$m_{P_2}=25$  mg,  $C_{BM}= 20$  mg.L<sup>-1</sup>.  $V^t_{d'agitation} = 400$  tr/min,  $t_{d'agitation} = 3$ h,  $T=18$  °C.

#### III.3.2.4.1. Ordre cinétique d'adsorption

Plusieurs formalismes sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption. Nous avons utilisé dans cette étude, les lois cinétiques du pseudo premier ordre et du pseudo second ordre et le modèle établis par Lagergren [13] et le modèle de diffusion intra-particulaire.

- **Modèle de pseudo-premier ordre**

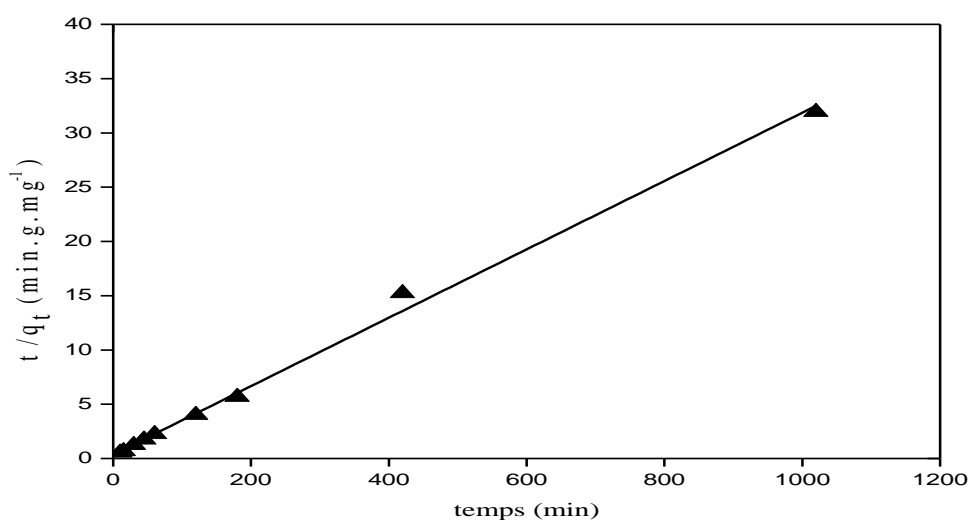
La constante de vitesse d'adsorption  $K_1$  du colorant sur l'adsorbant pour le pseudo premier ordre est déterminées graphiquement en portant  $\ln (q_e - q_t)$  en fonction de  $t$ . La figure III.3.10 représente le modèle cinétique pseudo premier ordre pour l'adsorption du (BM) par  $P_2$ .



**Figure III.3.10** : Représentation du modèle cinétique pseudo premier ordre.

- **Modèle de pseudo second - ordre**

La constante de vitesse d'adsorption  $K_2$  du colorant sur l'adsorbant pour le pseudo second ordre est déterminées graphiquement en portant  $t/q_t$  en fonction de  $t$ . La figure suivante rassemble au ce modèle :



**Figure III.11** : Représentation du modèle cinétique pseudo second ordre.



Le tableau III.3.2 regroupe les différents paramètres cinétiques calculés à partir de ces deux courbes. Les résultats obtenus confirment que le modèle pseudo second ordre est applicable pour décrire l'adsorption du (BM) par notre composite.

**Tableau III.3.2 :** Paramètres cinétiques d'adsorption du (BM) par P<sub>2</sub>.

Expérimental	Pseudo première ordre			Pseudo second ordre		
q <sub>e</sub> expérimental (mg.g <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> calculé (mg.g <sup>-1</sup> )	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> calculé (mg.g <sup>-1</sup> )	K <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
31,95	8,89	0,01075	0,780	31,75	2,66 10 <sup>-3</sup>	0,995

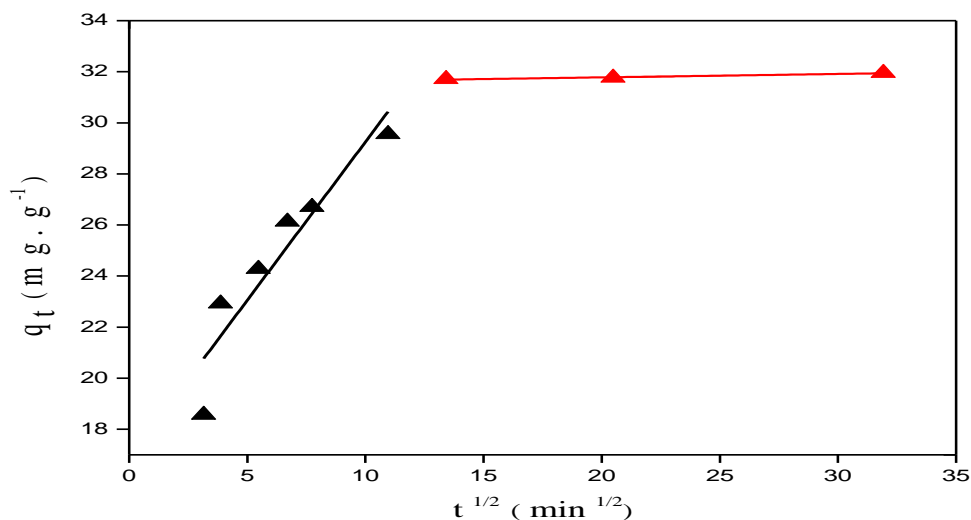
Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation. Plus ce facteur est élevé (proche de 1) plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption [14].

La modélisation des données cinétiques de l'adsorption de bleu de méthylène par le composite P<sub>2</sub> est donnée dans les figures III.10 et III.11 (modèle cinétique pseudo première et second ordre). D'après ces figures le modèle cinétique pseudo second ordre montre une très bonne valeur de corrélation avec l'adsorption du (BM) par rapport au modèle cinétique premier ordre. Cette observation a été confirmée par les paramètres cinétiques déterminés dans le tableau III.3.2. En effet, la valeur du coefficient de corrélation obtenu pour ce modèle (0.995) pour le colorant est supérieure à celles correspondantes au modèle de pseudo-premier ordre (0,780). Aussi la quantité d'adsorption déterminée par ce modèle est proche de valeur expérimentale.

- **Modèle de diffusion intra-particulaire**

Le modèle de la diffusion intraparticule est basé sur des théories qui ont été développés par Weber et Morris, [15] le tracé de la quantité adsorbée q<sub>t</sub> en fonction de t<sup>1/2</sup> donne deux ou trois régions linéaires séparées, la première région peut être attribuée à la diffusion externe, la deuxième partie correspond à la diffusion intraparticulaire et la troisième région correspond à l'équilibre d'adsorption.

La courbe donnant l'évolution de la quantité d'adsorption q<sub>t</sub> en fonction de t<sup>1/2</sup> présentée dans la figure III.3.12. Correspond au tracé du modèle de diffusion intraparticulaire de l'adsorption du (BM) par le P<sub>2</sub>. Le tableau III.3.3 regroupe les paramètres cinétiques calculé à partir de ce modèle.



**Figure III.3.12:** Représentation du modèle cinétique de diffusion intra-particulaire.

**Tableau III.3.3:** Paramètres cinétiques de modèle de diffusion intraparticulaire.

Modèle de diffusion intraparticulaire				
Bleu de méthylène	$Kid_1$ (mg/g.min <sup>1/2</sup> )	$R^2$	$Kid_2$ (mg/g.min <sup>1/2</sup> )	$R^2$
	1,23954	0,84	0,01331	0,92

Dans notre cas la première partie de la courbe qui est la première étape représente la diffusion des molécules dans le solide qui est généralement l'étape la plus longue. La deuxième étape représente l'équilibre d'adsorption où a lieu la réaction.

### III.3.2.5. Effet de concentration initiale de colorant

#### III.3.2.5.1 isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une représentation graphique de la quantité adsorbée par unité de masse ou unité de surface en fonction de la concentration de colorant à l'équilibre. Cette représentation permet de caractériser les interactions adsorbant/adsorbat et fournissent aussi des informations sur l'affinité adsorbant/adsorbat en étudiant l'effet de la concentration initiale de colorant sur la capacité d'adsorption de composite. La figure III.3.13 représente l'isotherme d'adsorption. Les valeurs des concentrations comprises entre 5 et 500 mg. L<sup>-1</sup>.

La Figure III.3.13 montre que l'isothermes classiques d'adsorption est de type L selon la classification de Gilles et al. [16]. Cet isotherme indique une forte affinité entre le bleu de

méthylène et l'adsorbant étudié parce que plus la concentration initial en colorant augmente plus la quantité adsorbée augmente cette affinité peut être expliquée par le type de mécanisme d'interaction entre le bleu de méthylène et l'adsorbant P<sub>2</sub>.

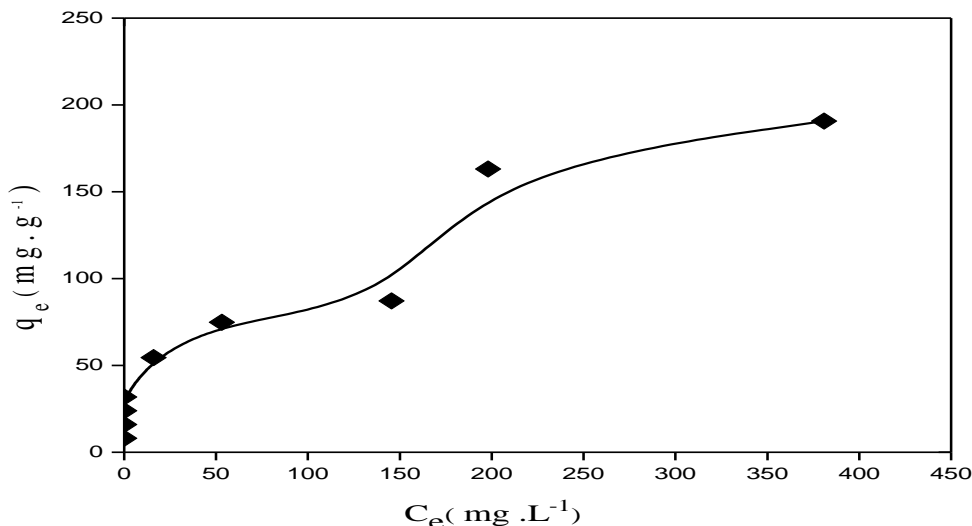


Figure III.3.13: Isothermes d'adsorption de bleu de méthylène sur le P<sub>2</sub>

$m_{P_2} = 25$  mg,  $V^t$  d'agitation = 400 tr/min,  $t$  d'agitation = 3h,  $T = 18^\circ\text{C}$ .

Pour évaluer les résultats de l'adsorption, les formes linéarisées des isothermes suivant Langmuir et Freundlich sont données sur les Figures III. 3.14 et III.3.15 et les différents paramètres calculés à partir de ces deux modèles sont représenté dans le tableau III.3.4.

- **Modèle de Langmuir**

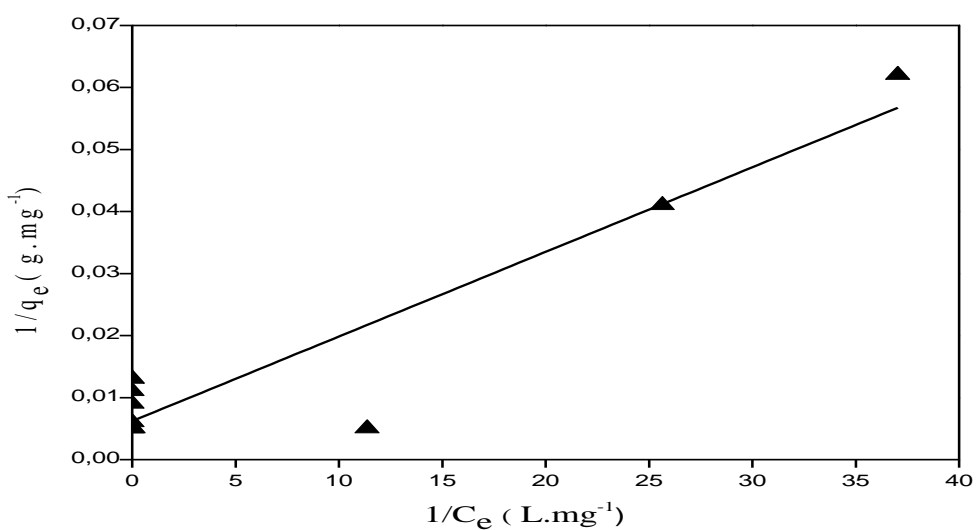
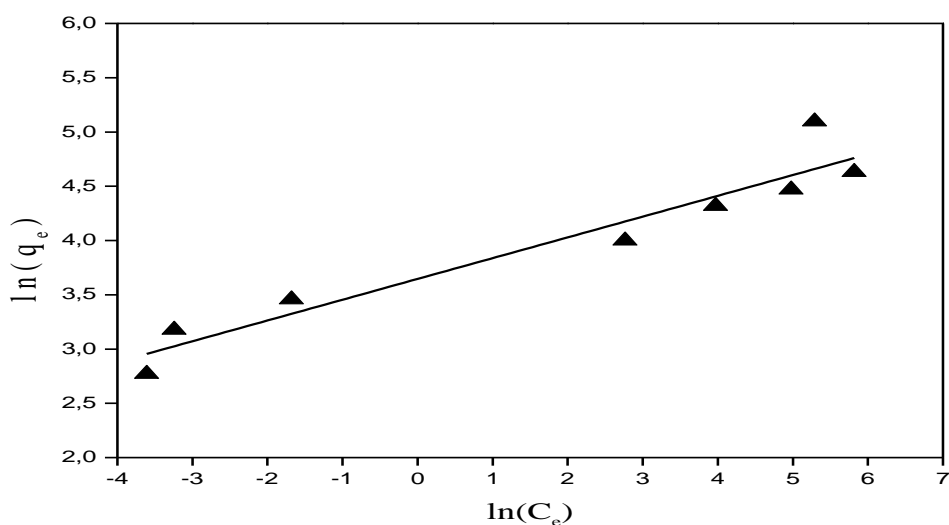


Figure III.3.14: Linéarisation de l'isotherme d'adsorption selon Langmuir.

- **Modèle de Freundlich**



**Figure III.3.15:** Linéarisation de l'isotherme d'adsorption selon Freundlich.

**Tableau III.3.4:** Paramètres de Langmuir et de Freundlich.

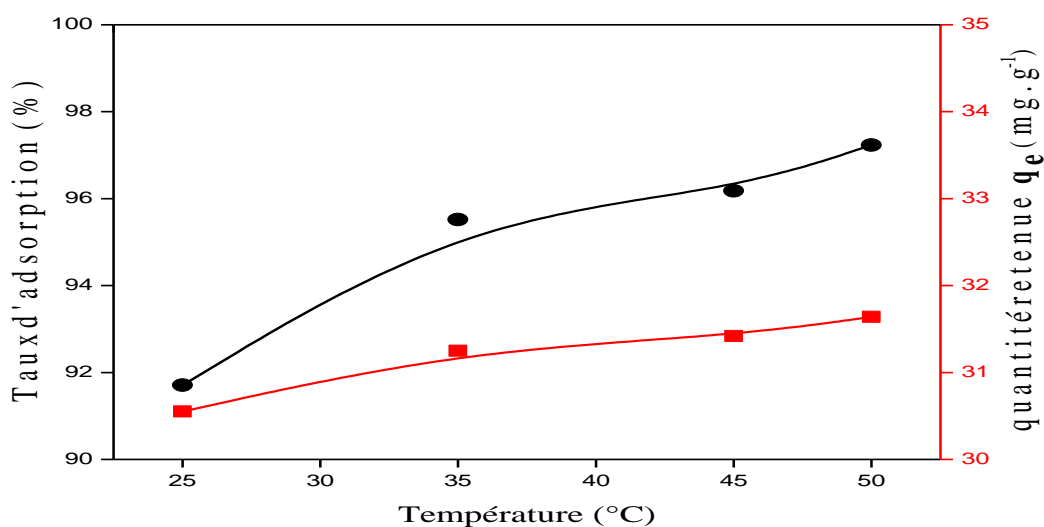
Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	$q_m$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_F$	$\frac{1}{n}$	$R^2$
8,194	192,307	0,946	39,700	0,21335	0,907

Le modèle de Langmuir a donné une bonne corrélation pour l'adsorption de bleu de méthylène ce qui signifie que les sites d'adsorption présent à la surface sont énergétiquement homogènes et que l'adsorption se fait en monocouche.

La capacité d'adsorption de bleu de méthylène par le P<sub>2</sub> montre que le solide possède une grande surface spécifique.

### III.3.2.6. Effet de la température

L'adsorption est un processus qui peut être exothermique ou endothermique. A cet effet, nous avons suivie l'impact de la température sur l'adsorption du (BM) sur notre composite la figure III.3.16 représente la variation du taux d'adsorption du (BM) et leur quantité maximale adsorbée par le composite P<sub>2</sub>.



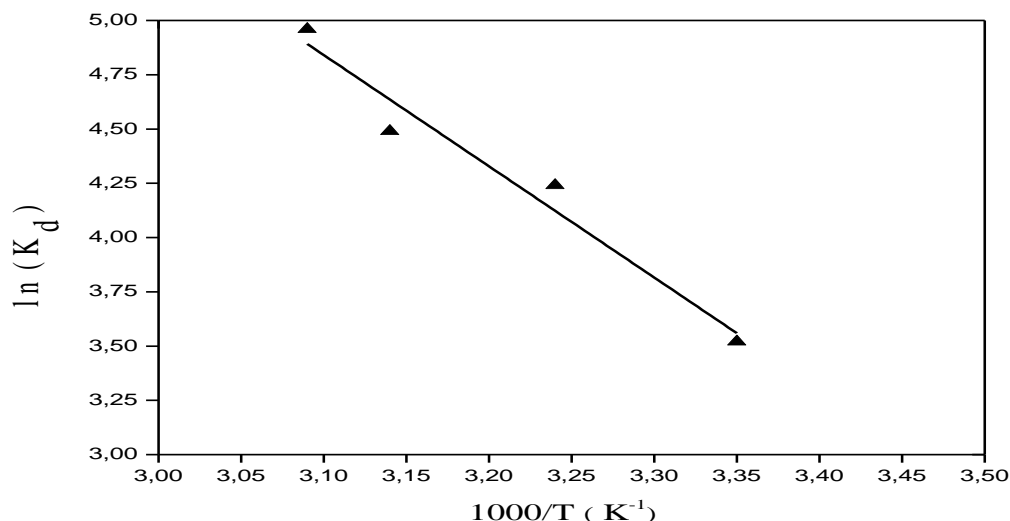
**Figure III.3.16 :** L'effet de la température sur l'adsorption de bleu de méthylène.

Taux d'adsorption (●), quantité retenue (■).

$m_{P_2} = 25 \text{ mg}$ ,  $C_{BM} = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $t_{d'agitation} = 3 \text{ h}$ .  $T = [25, 35, 45, 50] \text{ } ^\circ\text{C}$ .

On observe que la température a un effet positif sur l'adsorption de bleu de méthylène talque une augmentation de température améliore la capacité d'adsorption de colorant par le  $P_2$  ce qui indique une nature endothermique d'adsorption. L'effet de la température sur l'adsorption des colorants cationiques a été étudié dans des nombreux travaux dont la plupart ont noté une influence positive de la température sur la capacité d'adsorption des aluminosilicates [17,18]. Puisque l'augmentation de la température facilite la diffusion des molécules adsorbées vers les pores internes des particules adsorbants en diminuant la viscosité de la solution.

La figure III.3.17 représente un tracé de  $\ln(K_d)$  en fonction  $1000/T$  à différentes températures et les valeurs des paramètres thermodynamiques sont résumés dans le Tableau III.3.5.



**Figure III.3.17** : Tracé de  $\ln(K_d)$  en fonction  $1000/T$  à différentes Températures.

**Tableau III.3.5** : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du (BM) par le P<sub>2</sub>.

$\Delta H$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )				
		T (K)	298	308	318	323
42,606	172,325		-8,746	-10,470	-12,193	-13,054

La valeur de l'enthalpie  $\Delta H$  de l'adsorption du (BM) par le P<sub>2</sub> est positive ce qui confirme que le processus d'adsorption est endothermique. Il est admis que les énergies de liaison d'une adsorption physique sont en générale inférieures à 80 KJ.mol<sup>-1</sup>, alors que les énergies d'une liaison chimique sont de l'ordre de 80 à 420 KJ.mol<sup>-1</sup>. Dans notre cas  $\Delta H=42,606$  KJ.mol<sup>-1</sup>, ce qui signifie que l'adsorption du (BM) par notre composite P<sub>2</sub> est de nature physique. La valeur de l'entropie est positive montrant une bonne affinité du (BM) avec le P<sub>2</sub>.

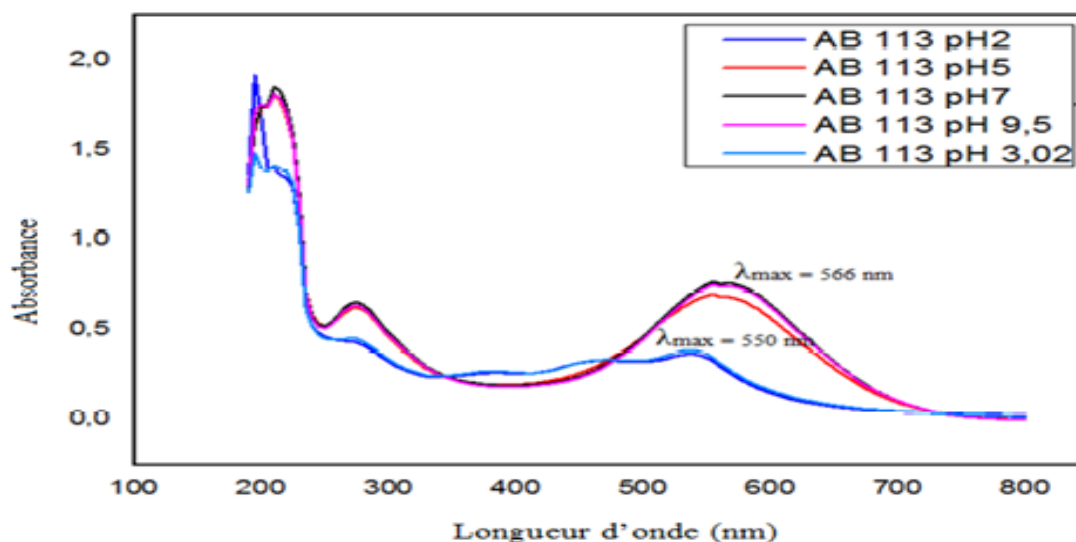
La valeur de l'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$  est négative. Une valeur de l'enthalpie libre négative signifie que le processus d'adsorption est spontané. Alors qu'une valeur positive de  $\Delta G^\circ$  implique que le processus d'adsorption est moins favorisé et que les molécules de colorant sont difficilement adsorbées. Donc dans ce cas l'adsorption du (BM) par le P<sub>2</sub> est favorable. On remarque aussi un accroissement de la valeur absolue de l'enthalpie libre avec la température ce qui indique que l'augmentation de la température favorise l'adsorption. D'autres travaux ont aussi révélé que l'adsorption des colorants cationiques sur des argiles est spontanée et endothermique [19,20]

## Partie 4 Rétention de Acide Bleu 113

## III.4.1. Spectres UV Visible du colorant Acide bleu 113

## III.4.1.1. Détermination de la longueur d'onde maximale

Pour le but d'étudier l'influence du pH sur l'absorbance UV-Visible l'acide bleu 113, on effectue une série d'analyse sur la solution de ce colorant d'une concentration de 50 ppm pour une gamme du pH de [2 - 9,5]. Les spectres obtenus sont représentés sur la figure suivante :



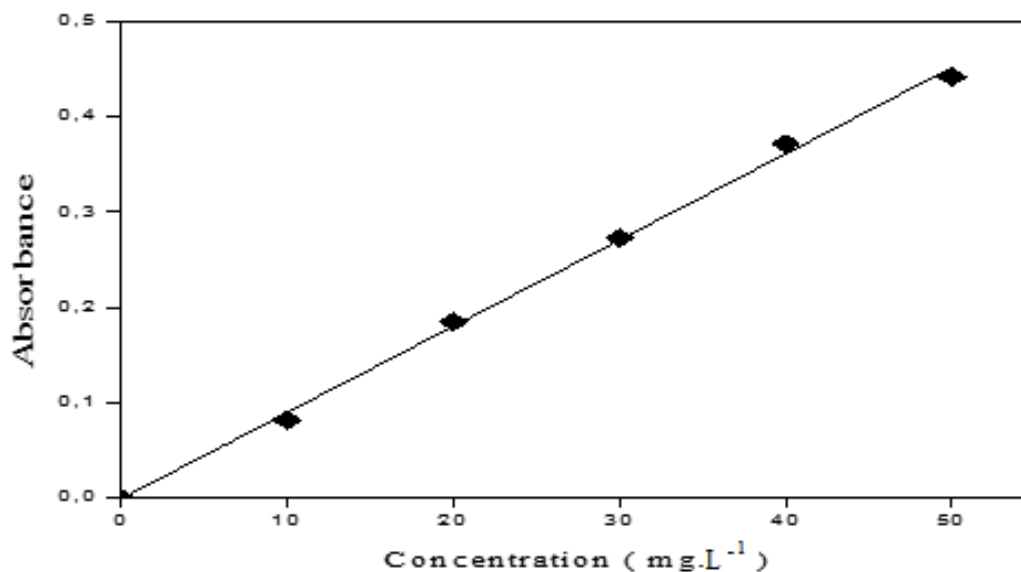
**Figure III.3.1** : Spectre UV-Visible de l'Acide bleu 113 en fonction du pH.

$$C_{AB113} = 50 \text{ mg. L}^{-1}$$

Les spectres représentés dans la figure III.3.1 montrent l'existence d'une bande intense à  $\lambda = 566 \text{ nm}$ . On observe une variation de l'allure des courbes d'absorbance dans l'intervalle du pH acide [2 et 3], nous avons observé deux effets l'un hypochromique où l'absorbance diminue et l'autre hypsochromique ou la longueur d'onde diminue. Donc l'acide bleu 113 contient deux valeurs de la longueur d'onde maximales  $\lambda_{\text{max}} = 550$  à pH [1-3] et  $\lambda_{\text{max}} = 566$  à pH [4-9].

## III.4.1.2. Vérification de la loi de Beer-Lambert

Les solutions de l'acide bleu 113 de différentes concentrations préparées à partir d'une solution mère de  $1 \text{ g. L}^{-1}$ . La figure III.2 représente la courbe d'étalonnage de l'acide bleu 113.



**Figure III.3.2 :** Courbe d'étalonnage de l'acide bleu 113 à  $\lambda_{\max} = 550\text{nm}$ .

La courbe d'étalonnage est une droite qui passe par l'origine et obéit à la loi de Beer – Lambert dans le domaine de concentration variant de 0 à 50 mg. L<sup>-1</sup>.

- **L'équation de la courbe d'étalonnage s'écrit sous la forme suivante**

- $Y = 0.00905 C$ .
- Avec un coefficient de régression  $R^2 = 0.9974$ .
- $\epsilon = 0.00905 \text{ L mol}^{-1} \text{ L}^{-1}$

L'application de cette loi permet de déterminer la concentration de la solution de colorant dans le sur le surnageant et le calcul de la quantité de colorant fixée sur le composite.

### III.4.2. L'influence des paramètres expérimentaux sur l'adsorption de AB 113

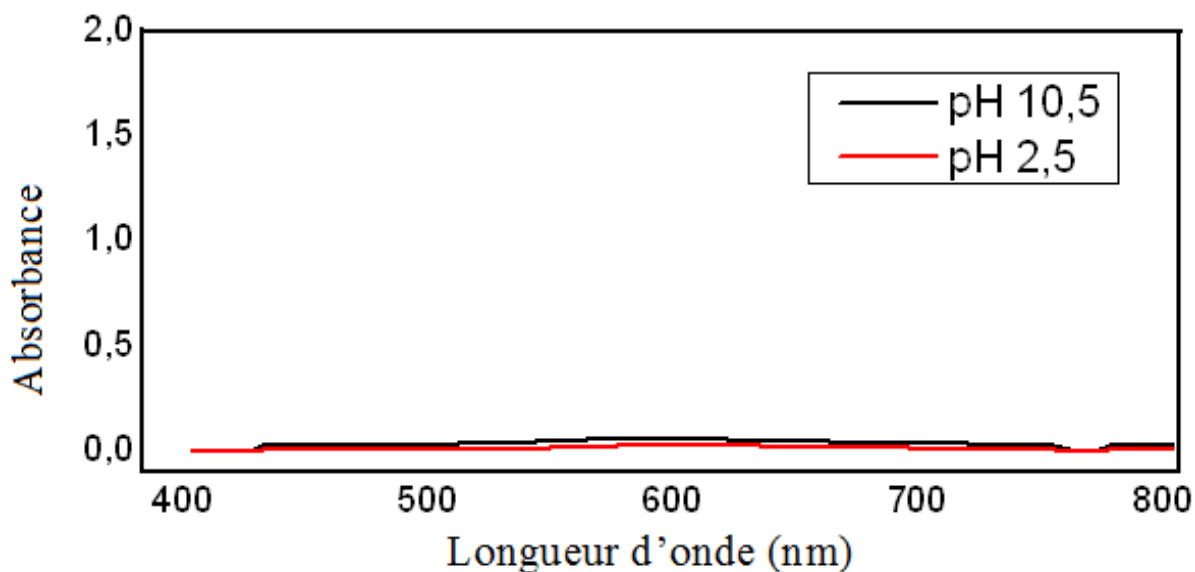
#### III.4.2.1. Teste de relargage

Le relargage est une technique qui consiste à séparer une substance en solution de son solvant en introduisant une autre substance plus soluble qui prend sa place. Lorsqu'une substance est en solution, chaque molécule (ou ion) est entourée par des molécules de solvant qui l'empêchent de se grouper avec ses congénères et donc de reprendre sa forme .

Dans notre cas ce test est appliqué au  $P_{2+BM}$  pour vérifier que les molécules de bleu de méthylène ne sont pas séparées au composite pour les deux milieux acide et basique. Figure III.3.3.

D'après la Figure III.3.3 on remarque qu'après 24 heures d'agitation l'absorbance est nul pour les deux milieux acide et basique donc il n'existe aucune molécule de bleu de méthylène au solution.



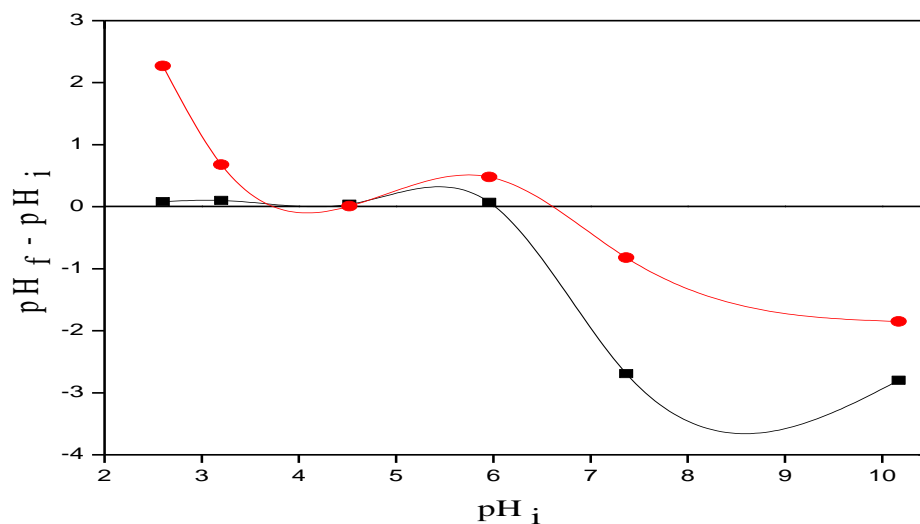


**Figure III.3.3 :** Test de Relargage de  $P_{2+BM}$ .

$m_{P_{2+BM}}=25\text{mg}$ ,  $V_{\text{Eau distillée}}=40\text{ ml}$ ,  $V^t_{\text{d'agitation}}=400\text{ tr/min}$ ,  $t_{\text{d'agitation}}=24\text{ h}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$

#### III.4.2.2. pH de point de charge nulle $\text{pH}_{\text{pzc}}$

D'après le graphe  $\text{pH}_f - \text{pH}_i = f(\text{pH}_i)$  on peut déterminer le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ . L'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point isoélectrique ou le point de pH de charge nulle. Les résultats sont reportés dans la Figure III.3.4 et le Tableau III.3.1.



**Figure III.3.4:** Comportement de  $P_{2+BM}$  en fonction du pH.

$m_{P_{2+BM}}=30\text{mg}$ ,  $C_{\text{KCl}}=0.1\text{ N}$ ,  $V_{\text{KCl}}=50\text{ ml}$ ,  $t_{\text{d'agitation}}=24\text{ h}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ .

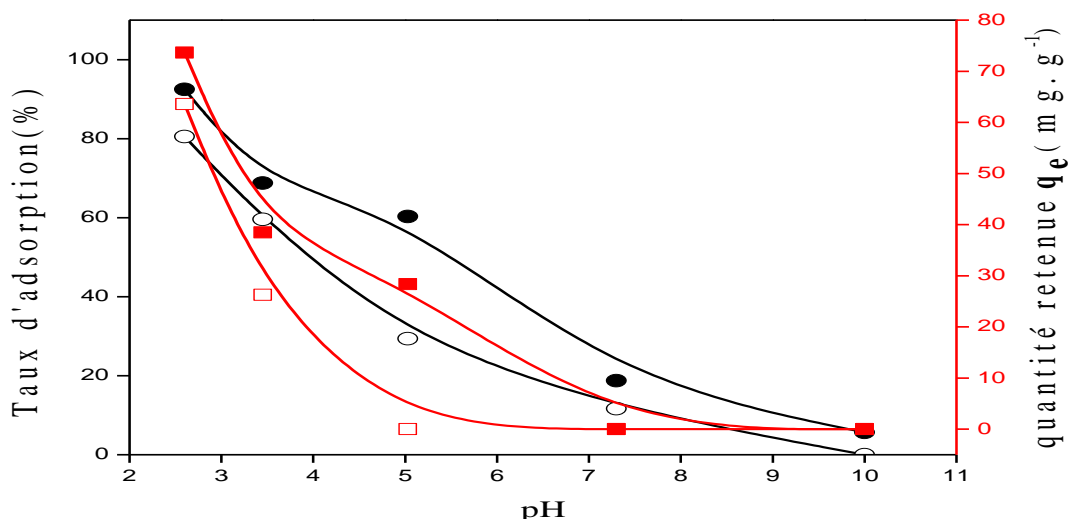
La figure III.3.4 montre l'effet de l'adsorption de bleu de méthylène par notre composite P<sub>2</sub>. En effet, le caractère basique de bleu de méthylène fait varier la charge à la surface composite, elle devient plus positive.

**Tableau III.3.1 :** Valeurs des points isoélectriques (PZC).

Les points isoélectriques (PZC)	
P <sub>2</sub>	P <sub>2+BM</sub>
4	4.5

**III.4.2.3. L'effet du pH initial de la solution de colorant**

Les valeurs de pH considérés varient de 2,6 à 9,72 sont ajusté par l'acide chlorhydrique (0,1N) ou par l'hydroxyde de sodium (0,1N). Les résultats sont regroupés dans la figure III.3.5 et le tableau III.3.2 :



**Figure III.3.5:** Variation du Taux d'adsorption et de la quantité retenue du (AB113) par P<sub>2</sub> et par P<sub>2+BM</sub> en fonction du pH.

Taux d'adsorption P<sub>2</sub>(○) P<sub>2+BM</sub> (●), quantité retenue P<sub>2</sub> (□) P<sub>2+BM</sub> (■).

**m**<sub>P<sub>2</sub>, P<sub>2+BM</sub></sub>= 25 mg, **C**<sub>AB 113</sub> = 50mg. L<sup>-1</sup>, **V** Solution = 40 ml, **V**<sup>t</sup> d'agitation = 400 tr/min, **t** d'agitation =3h. **T**=20°C

**Tableau III.3.2** : Valeurs des taux d'adsorption et quantités retenue à différents pH.

pH	2,6	3,45	5,03	7,3	10,12
<b>P<sub>2</sub></b>					
Taux d'adsorption (%)	80,50	59,57	29,35	11,65	0
quantité retenue q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	63,56	26,25	0	0	0
<b>P<sub>2+BM</sub></b>					
Taux d'adsorption (%)	92,45	68,75	60,27	18,72	5,62
quantité retenue q <sub>e</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	73,64	38,46	28,38	0	0

L'introduction des cations organique de bleu de méthylène change la charge de la surface d bentonite. Et par conséquence, la capacité d'adsorption de P<sub>2</sub> modifiée augmente considérablement, ce qui permet son utilisation dans l'adsorption des colorants anionique.

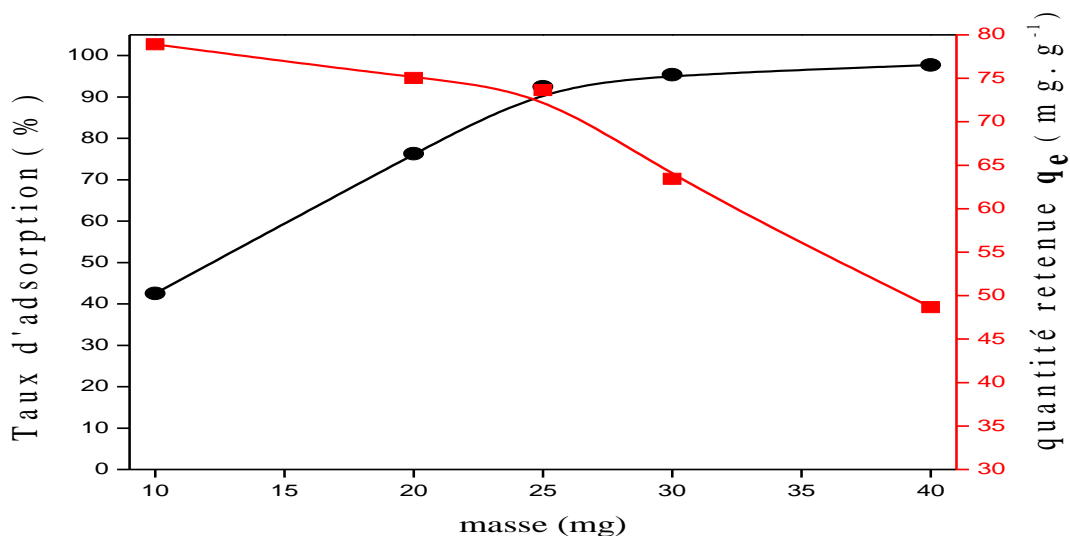
Il est clair que la présence du (BM) sur le composite contribue d'une façon remarquable à l'adsorption. Le taux d'adsorption à l'équilibre est important à pH=2,6 pour les deux composites P<sub>2</sub> et P<sub>2+BM</sub> (80,5 % pour le P<sub>2</sub>, et 92,45 % pour le P<sub>2+BM</sub>) à ce pH ces composites sont chargés positivement comme le montre la Figure III. 3.4. Des interactions de type électrostatique s'établissent entre les charges positives des surfaces des P<sub>2</sub>, P<sub>2+BM</sub> et les ions (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) présents sur la molécule de colorant (AB 113).

Pour le pH=3,4 où ce pH est proche de pH isoélectrique, le taux d'adsorption diminue pour les deux composites, parce que les charges positives des surfaces sont diminuées en fonction du pH diminuant ainsi les interactions avec les ions SO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Au-delà de pH=4 on ne note pas une variation considérable du taux d'adsorption, plus le pH du milieu est basique plus l'adsorption est faible. Ce type de comportements a été observé par d'autres auteurs [21].

#### III.4.2.4. Effet de la masse initiale d'adsorbant

La Figure III.3.6 représenté la variation de taux d'adsorption et la quantités retenue en fonction de la masse d'adsorbant P<sub>2+BM</sub>.

Dans ce cas du (AB 113) on observe le même comportement remarqué précédemment pour l'adsorption du (BM) par P<sub>1</sub> et par P<sub>2</sub>. Le taux d'adsorption augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente mais la quantité retenue diminue en fonction de l'augmentation de la masse.

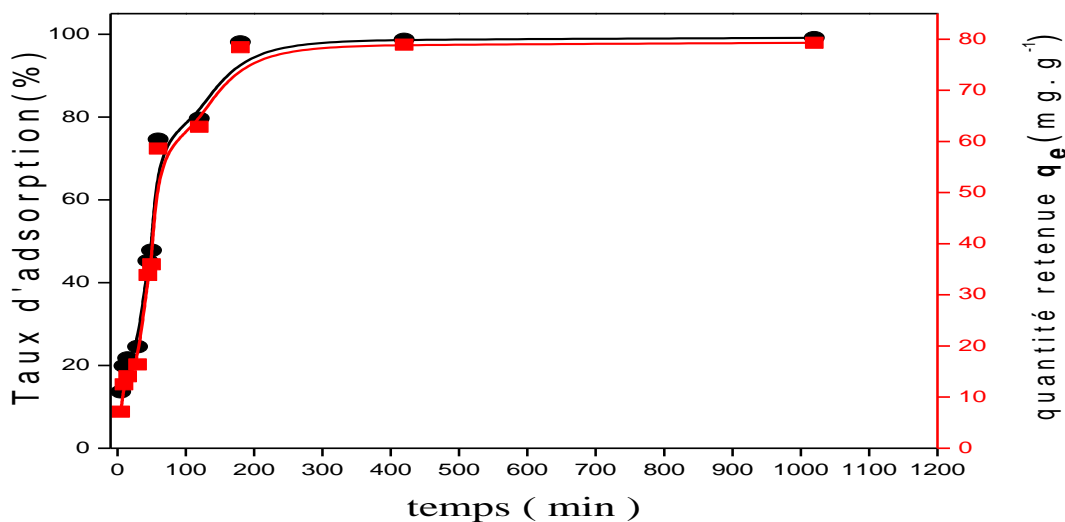


**Figure III.3.6:** Variation du pourcentage d'adsorption (●) de la quantité retenue (■) du (AB113) en fonction de la masse de P<sub>2+BM</sub>.

$C_{AB\ 113} = 50\text{mg.L}^{-1}$ ,  $V_{\text{Solution}} = 40\text{ ml}$ ,  $V^t_{\text{d'agitation}} = 400\text{ tr/min}$ ,  $t_{\text{d'agitation}} = 3\text{h}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 2,6$ .

### III.4.2.5. Cinétique d'adsorption du (AB 113) par P<sub>2+BM</sub>

La figure III.3.7 représente la variation du taux d'adsorption et de la quantité retenue au cours du temps.



**Figure III.3.7:** Influence du temps de contact sur l'adsorption du (AB 113) sur le P<sub>2+BM</sub>. Taux d'adsorption (●), quantité retenue (■).

$m_{P2+BM} = 25\text{ mg}$ ,  $C_{AB\ 113} = 50\text{ mg.L}^{-1}$ ,  $V^t_{\text{d'agitation}} = 400\text{ tr/min}$ ,  $t_{\text{d'agitation}} = 3\text{h}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 2,6$

Le pourcentage d'élimination est augmenté parallèlement avec le temps jusqu'à un 3 heures d'agitation où il atteint 98,11 %.

III.4.2.5.1. Ordre cinétique d'adsorption

- **Modèle de pseudo-premier ordre**

La constante de vitesse d'adsorption  $K_1$  du colorant sur l'adsorbant pour le pseudo premier ordre est déterminées graphiquement en portant  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$ . La figure III.3.8 représente le modèle cinétique pseudo premier ordre.

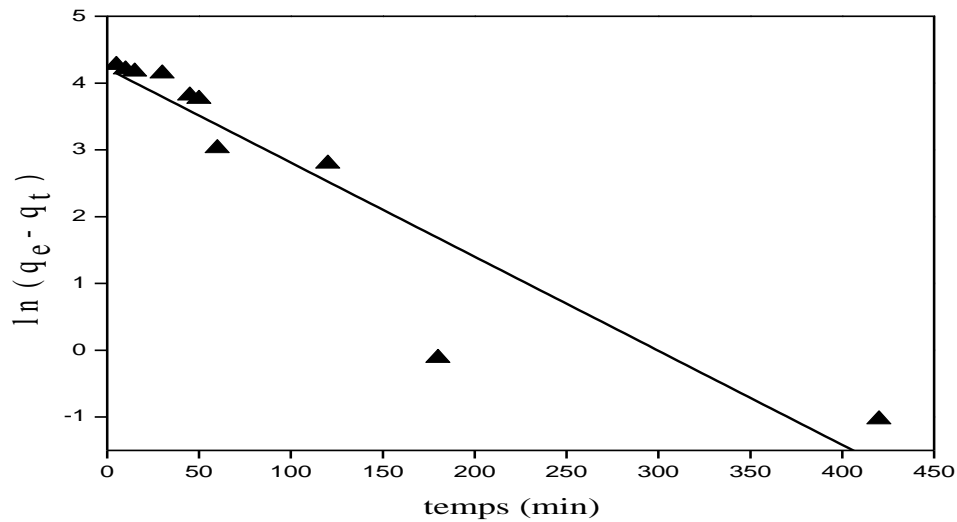


Figure III.3.8 : Représentation du modèle cinétique pseudo premier ordre.

- **Modèle de pseudo second - ordre**

La constante de vitesse d'adsorption  $K_2$  du colorant sur l'adsorbant pour le pseudo second ordre est déterminées graphiquement en portant  $t/q_t$  en fonction de  $t$ . La figure suivante représente ce modèle :

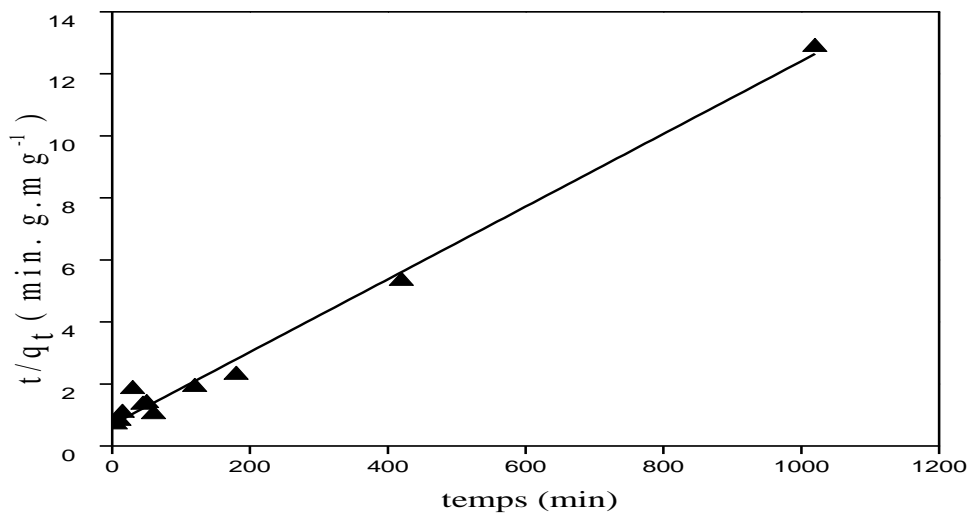


Figure III.3.9 : Représentation du modèle cinétique pseudo second ordre.

Le tableau III.3.3 regroupe les différents paramètres cinétiques calculés à partir de ces deux courbes.

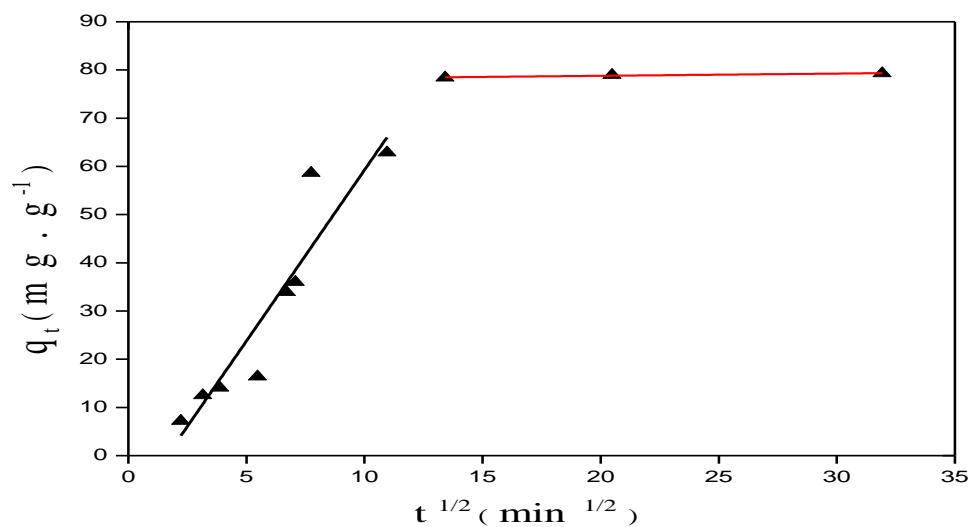
**Tableau III.3.3** : Paramètres cinétiques d'adsorption du (AB 113) par P<sub>2+BM</sub>.

Expérimental	Pseudo première ordre			Pseudo second ordre		
q <sub>e</sub> expérimental (mg.g <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> calculé (mg.g <sup>-1</sup> )	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> calculé (mg.g <sup>-1</sup> )	K <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
79,29	67,820	0,01408	0.857	83.324	1,999 10 <sup>-4</sup>	0,995

Les valeurs des coefficients de corrélation montrés sur le tableau III.3.3 et aussi les valeurs des quantités d'adsorption confirment que le modèle pseudo second ordre est plus applicable pour décrire l'adsorption du (AB 113) par notre composite P<sub>2+BM</sub>.

- **Modèle de diffusion intra-particulaire**

Le modèle de diffusion intraparticulaire de l'adsorption du (AB 113) sur P<sub>2+BM</sub> est représenté par la variation de la quantité d'adsorption q<sub>t</sub> en fonction de t<sup>1/2</sup> dans la figure III.3.10. Le tableau III.3.4 regroupe les paramètres cinétiques calculé à partir de ce modèle.



**Figure III.3.10**: Représentation du modèle cinétique de diffusion intra-particulaire.

Le tracé de la quantité adsorbée q<sub>t</sub> en fonction de t<sup>1/2</sup> donne deux régions linéaires séparées, La première partie de la courbe représente la diffusion des molécules dans le solide qui est généralement l'étape la plus longue. La deuxième étape représente l'équilibre d'adsorption où a lieu la réaction.

**Tableau III.3.4:** Paramètres cinétiques de modèle de diffusion intraparticulaire.

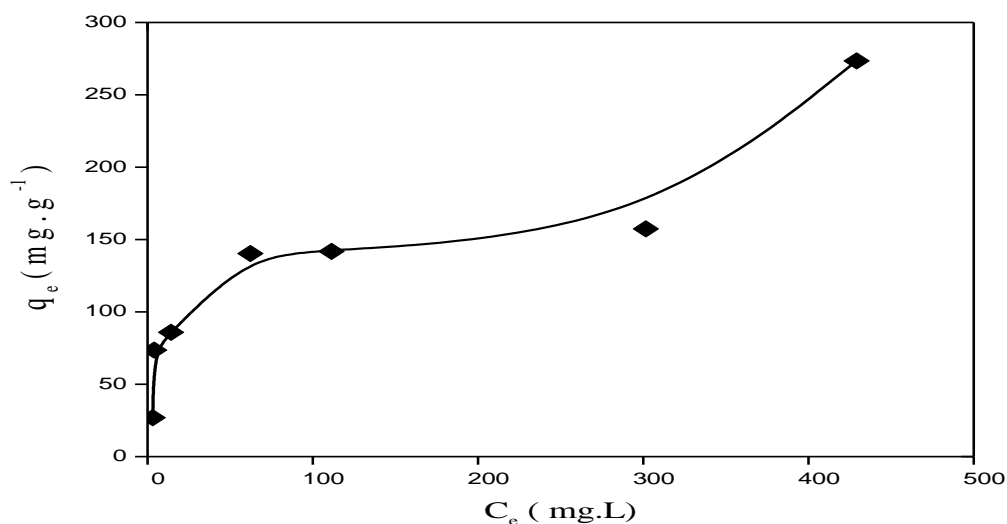
Modèle de diffusion intraparticulaire				
Acide bleu	Kid <sub>1</sub> (mg/g.min <sup>1/2</sup> )	R <sup>2</sup>	Kid <sub>2</sub> (mg/g.min <sup>1/2</sup> )	R <sup>2</sup>
113	7,09714	0,859	0,04591	0,875

### III.4.2.6. Effet de concentration initiale de colorant

#### III.4.2.6.1 isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption du (Ab 113) est représenté dans la figure III.3.11.

Les concentrations comprises entre 20 et 500 mg. L<sup>-1</sup>.



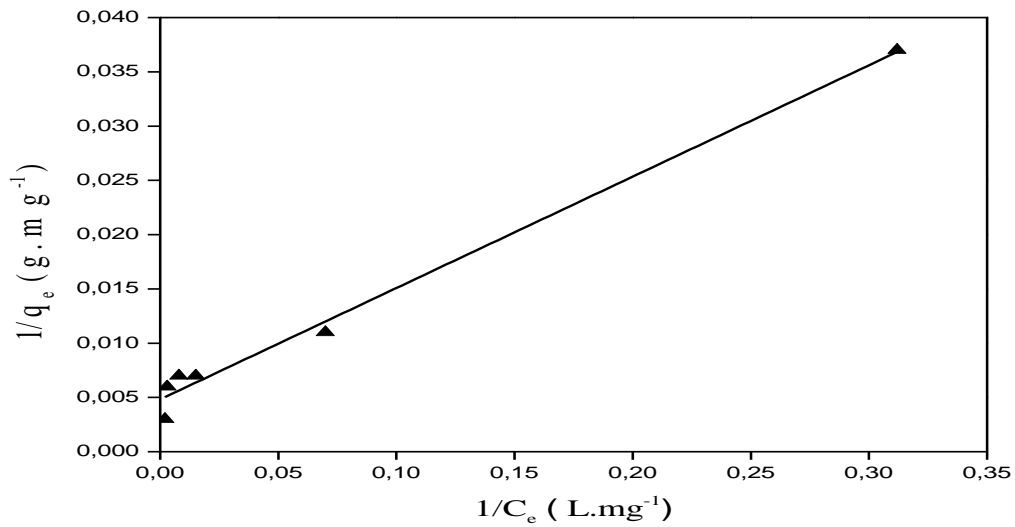
**Figure III.3.11:** Isothermes d'adsorption de bleu de méthylène par le P<sub>2+BM</sub>.

$m_{P2+BM} = 25$  mg.  $V^{t_{d'agitation}} = 400$  tr/min,  $t_{d'agitation} = 3$ h,  $T = 20$  °C.  $pH = 2,6$ .

Dans ce cas aussi on a un isotherme est de type L selon la classification de Gilles et al [16], donc même dans ce cas il y'a une forte affinité entre le colorant (AB113) et l'adsorbant étudié parce que plus la concentration initial en colorant augmente plus la quantité adsorbée augmente.

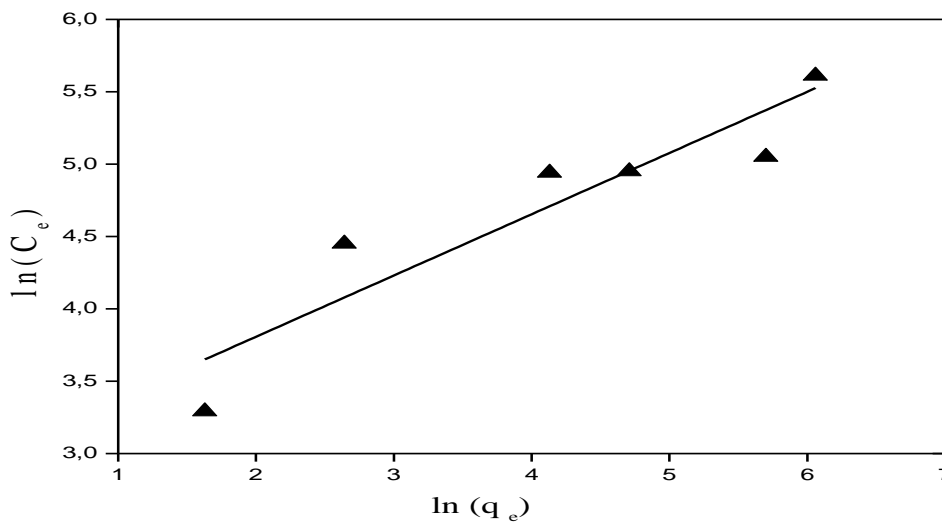
Les modèles de Langmuir et de Freundlich sont donnés sur les Figures III.3.12 et III.3.13 et les différents paramètres calculés à partir de ces deux modèles sont représenté dans le tableau III.3.5.

- **Modèle de Langmuir**



**Figure III.3.12:** Linéarisation de l'isotherme d'adsorption selon Langmuir.

- **Modèle de Freundlich**



**Figure III.3.13:** Linéarisation de l'isotherme d'adsorption selon Freundlich.

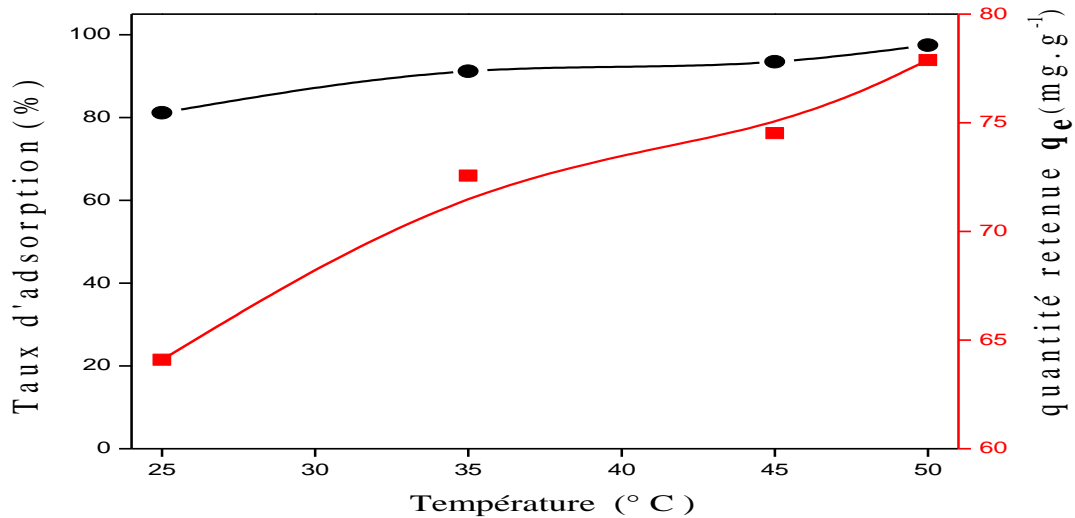
**Tableau III.3.5:** Paramètres de Langmuir et de Freundlich.

Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	$q_m$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_F$	$\frac{1}{n}$	$R^2$
0,046	250,468	0,987	19,308	0,423	0,826



### III.4.2.7. Effet de la température

La figure III.3.14 représente la variation du taux d'adsorption et de la quantité retenue du (AB 113) adsorbée par le composite P<sub>2</sub>+BM.



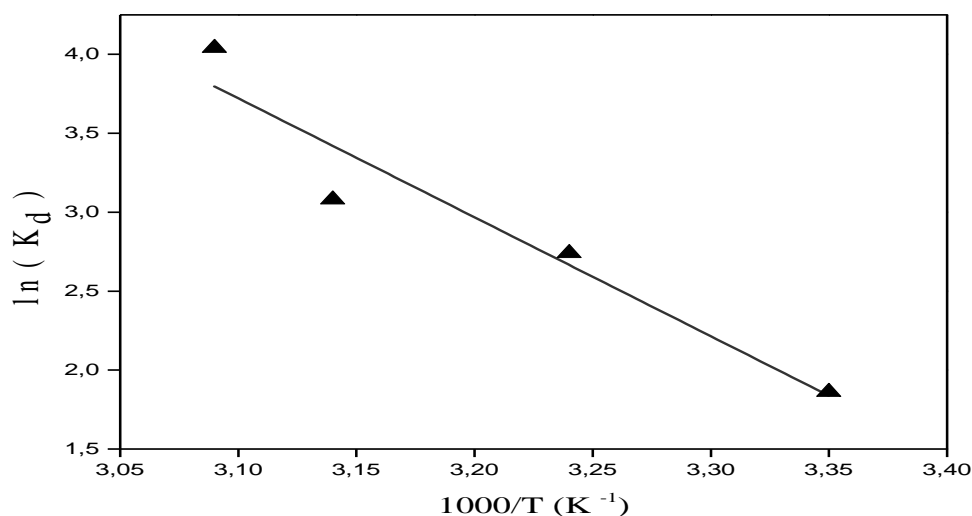
**Figure III.3.14:** L'effet de la température sur l'adsorption de l'acide bleu 113.

Taux d'adsorption (●), quantité retenue (■).

$m_{P_2+BM}=25$  mg. ,  $C_{AB\ 113}= 50$  mg.L<sup>-1</sup> ,  $t_{d'agitation}= 3h$  . $pH=2.6$  ,  $T= [25 ,35,45,50 ]^{\circ}C$ .

Les résultats obtenus indiquent que la quantité adsorbée du colorant acide bleu 113 augmente avec l'augmentation de la température ce qui indique une nature endothermique d'adsorption.

La figure III.3.15 représente un tracé de  $\ln(K_d)$  en fonction  $1000/T$  à différentes températures et les valeurs des paramètres thermodynamiques sont résumés dans le Tableau III.3.6.



**Figure III.3.15** : Tracé de  $\ln(K_d)$  en fonction  $1000/T$  à différentes Températures.

**Tableau III.3.6**: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du (AB 113) par  $P_{2+BM}$ .

$\Delta H$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )				
		T (K)	298	308	318	323
62.658	225.176		-4.444	-6.696	-8.947	-10.073

Le même comportement remarqué dans le cas d'adsorption du (BM) avec le  $P_2$  est représenté dans ce cas du (AB 113).  $\Delta H = 62,658 \text{ KJ.mol}^{-1}$  confirme que le processus d'adsorption est endothermique. Cette valeur nous informe aussi que l'adsorption est de nature physique ( $\Delta H$  inférieures à  $80 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ).  $\Delta S$  positive montrent une bonne affinité du (AB 113) avec le  $P_{2+BM}$ . Les valeurs positives de  $\Delta G^\circ$  et l'accroissement de ces valeurs absolue avec la température indique que la température favorise l'adsorption de notre colorant par le  $P_{2+BM}$ .

**Références**

- [1] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, *J. Hazardous Materials* .177,70-80,2010.
- [2] Q.U. Hu, S.Z. Qiao , F. Haghseresht, M.A. Wilson, G.Q. Lu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 733–738 ,2006.
- [3] S. Al-Asheh , F. Banat , L. Abu-Aitah, *Ads. Sci. Technol.* 21, 451–462 ,2003.
- [4] A.S. Özcan ,B. Erdem ,A. Ozcan , *J. Colloid Inter. Sci.* 280, 44–54 ,2004.
- [5] S. Wang, H. Li, L. Xu , *J. Colloid Inter. Sci.* 295, 71–78 ,2006.
- [6] P. Baskaralingam, M. Pulikesi, D. Elango, V. Ramamurthi , S. Sivanesan ,*J. Hazard. Mater.* 128, 138–144,2006.
- [7] D.R. Narine, R.D. Guy RD. *Clays Clay Miner.* 29,205-212. 1981.
- [8] C Bilgiç, *J. Colloid Inter. Sci.* .281,33-38. 2005.
- [9] A. Al-Futaisi, A. Jamrah, R. Al-Hanai. *Desalination.* 214,327-342. 2007.
- [10] B.H. Hameed, *J. Hazard. Mater.* 162 ,939-994. 2010.
- [11] A.K. Patil, V.S. Shrivastava, *Int. J. Chemtech Res.* 2 ,842-850. 2010.
- [12] H. Z. boudiaf, M. Boutahala , *J. Chemical engineering.* 17,120-126. 2011.
- [13] V.K. Gupta, B.Gupta, A. Rastogi , S. Agarwal , A. Nayak, *J.Hazardous Materials* 186,891–901.2011.
- [14] HO Y S, *Water Res.* 37, 2323-2330. 2003.
- [15] W.J. Weber,J.C. Morris, *Int. Conf* , Pergamon, Oxford. pp. 2, 231-266. 1962.
- [16] C.H. Gilles, T.H. Mac Ewan, S.N. Nakhwa , D. Smith, *J. Chemical Society.* 10, 3973-3993,1960.
- [17] M. Doğan , Y. Özdemir, M. Alkan , *Dyes and Pigments* ,75:701-713. 2007.
- [18] A. Gürses , ç. Doğar, M. Yalçın, M. Açıkyıldız, R. Bayrak, S. Karaca, *J. Hazardous Materials.*131,217-228. 2006.
- [19] C.A.P. Almeida, N.A. Debacher, A.J. Downs, L. Cottet, C.A.D. Mello, *J. Colloid and Inter. Sci.* 332:46-53 ,2009.
- [20] S. Hong, C. Wen, J. He, F. Gan F, Y-S. Ho, *J. Hazardous Materials.*167,630-633,2009.
- [21]A. Vanaamudan, N.Pathan,P. Pamidimukkala . *Desalination and Water Treatment.* 52 1589– 1599, 2014.

## *Conclusion Générale*

### **Conclusion générale**

L'objectif de ce travail est de préparer des composites ( $P_1$  et  $P_2$ ) à base de bentonite, acrylamide et le bis-acrylamide et de les valoriser dans l'élimination des polluants organiques à savoir le Bleu de méthylène et l'Acide bleu 113. Ces composites sont préparé au Laboratoire d'application des électrolytes et des polyélectrolytes organiques (LAEPO).

La caractérisation de nos composites est effectuée par différentes techniques à savoir l'analyse thermogravimétrie (ATG), la diffraction des rayons X (DRX) et l'analyse par infrarouge a transformé de Fourier (IRTF). Toutes ces techniques de caractérisation confirment la modification de notre bentonite par l'acrylamide et le bis-acrylamide.

L'étude du comportement de ces nouveaux composites à l'adsorption de Bleu de méthylène et Acide bleu 113 nous a permis de tirer des conclusions sur leurs propriétés physico-chimiques et la nature des interactions qui s'établissent entre les deux colorants à la surface de ces matériaux, en fonction de plusieurs paramètres expérimentaux tels que : le pH de la solution de colorant, la concentration initiale en colorant, la dose en adsorbant et la température.

Le pH du milieu est un facteur déterminant qui conditionne le choix de l'adsorbant. Nous avons constaté que le pH n'a aucune influence négative sur l'adsorption du bleu de méthylène par le composite  $P_2$ . Elle atteint des meilleures taux d'adsorption qui reste stable pendant toute la gamme du pH [2-11], pH = 2,3 (97,58 %), pH =4 (98,39%), pH =7 (99,09 %), pH =9 (99,4%), pH =11(99,7%). Dans le cas de composite  $P_1$  nous avons observé une diminution du pourcentage d'adsorption dans l'intervalle de pH [4-9].

Pour l'adsorption de l'acide bleu 113 par  $P_{2+BM}$ , Nous avons constaté que le pH a une très grande influence sur leur l'adsorption. Pour des valeurs de pH > 5, cette adsorption diminue avec l'augmentation du pH pour atteindre des pourcentages très faible. Par contre à pH < 5, nous avons observé une augmentation significative de cette adsorption. Elle atteint un maximum à pH = 2,6 (92,45 %).

Cependant, l'effet de la masse initiale d'adsorbant sur la rétention des deux types de colorants a montré que 10 mg d'adsorbants était efficace pour une meilleure capacité d'adsorption.

En effet, les résultats expérimentaux montrent que les taux de rétention augmentent avec l'augmentation du temps de contact. Le temps d'équilibre pour les deux colorants est de trois heures [Bleu de méthylène (97,58%), Acide bleu 113 (98,14%)].

## *Conclusion Générale*

Les isothermes d'adsorption ont été établies à des concentrations initiales allant de 5 à 500 mg. L<sup>-1</sup> pour le bleu de méthylène et de 20 à 500 mg. L<sup>-1</sup> pour l'acide bleu 113. Nous avons conclu que les composites P<sub>2</sub> et P<sub>2+BM</sub> suivent un isotherme de type L. Ces isothermes d'adsorption ont montré aussi que l'adsorption est en parfaite corrélation avec le modèle de Langmuir, synonyme d'une adsorption en monocouche. Des capacités maximales de 192,307 mg. g<sup>-1</sup> et 250,468 mg.g<sup>-1</sup> ont été obtenues pour les systèmes (P<sub>2</sub>/BM) et (P<sub>2+BM</sub>/AB113) respectivement, Ces valeurs sont largement supérieures à celles rencontrées avec la majorité des matériaux cités dans la littérature.

La température possède un effet positif sur l'adsorption du bleu de méthylène et l'acide bleu 113. Cette interaction s'est révélée de nature endothermique. Les valeurs de l'enthalpie ( $\Delta H$ ) qui sont inférieures à 80 KJ.mol<sup>-1</sup> confirment qu'il s'agissait d'une adsorption physique. Les valeurs de l'entropie ( $\Delta S$ ) sont positives montrent une bonne affinité des composites avec les colorants.

Ce travail ouvre donc de nouvelles perspectives vis-à-vis des matériaux étudiés. L'adsorption des deux colorant de différent types (cationique et anionique) par le même composite est un travail très important. Donc nous pouvons dire que les matériaux préparés à base de bentonite, acrylamide et bis- acrylamide sont de très bons candidats à l'adsorption du bleu de méthylène et l'acide bleu 113.

## ملخص

تسبب المياه العادمة التي تتخلص منها صناعة النسيج الكثير من الأضرار البيئية. وقد أثبتت ذلك بعض الملوثات الموجودة في تلك المياه، مثل الأصباغ والمنظفات. ولا تزال الطرق والأساليب الفيزيو الكيمائية التقليدية غير فعالة في القضاء عليها، كما أنها غير قابلة للتحلل البيولوجي، ويمكن أن تسبب خطورتها في مياه الصرف الصحي التي غالباً ما يستخدمها المزارعون مشاكل صحية خطيرة. تعتمد دراستنا على تحضير مركبات و ذلك باستعمال مشتقات البنتونيت  $P_2, P_1$  و  $P_2+BM$  لامتزاز الصبغين أزرق الميثيلين (BM) و الحمض الأزرق (AB113). قد تمت هذه الدراسة تحت تأثير العديد من العوامل. وقت توازن امتزاز (BM) و (AB 113) على التوالي هو 180 دقيقة. حركية الامتزاز الصبغين تتبع النموذج الثنائي. تم تحديد نماذج التوازن بشكل جيد للغاية من قبل نموذج لونغمير لكل من الصبغين. الكميات القصوى للامتزاز لكل من  $P_2$  و  $P_2+BM$  هي 307,192 ملغ/غ و 468,250 ملغ/غ على التوالي. أظهرت قيم المحتوى الحراري أن امتزاز كل من هذين الصبغين ذو نوعية فيزيائية.

**الكلمات المفتاحية:** مركب، امتزاز، صبغ أزرق الميثيلين (BM) ، صبغ الحمض الأزرق (AB113).

## Résumé

Les eaux usées rejetées par l'industrie textile, causent beaucoup de nuisances à l'environnement. Certains polluants présents dans ces eaux de rejet comme les colorants et les tensioactifs sont avérés récalcitrants aux méthodes physico-chimiques classiques et très peu biodégradables. Les procédés classiques de traitement restent inefficaces et leur toxicité dans les eaux de rejets souvent utilisées par les agriculteurs peut engendrer des problèmes de santé assez graves. Notre étude repose sur La préparation des composites à base de bentonite modifiée  $P_1$ ,  $P_2$  et  $P_2+BM$  pour l'adsorption de colorant bleu de méthylène (BM) et du l'acide bleu (AB113). L'influence de plusieurs facteurs a été étudiée tel que le pH, la concentration, ... Le temps d'équilibre de l'adsorption de (BM) et du (AB113) sur  $P_2$  et  $P_2+BM$  respectivement est de 180 minutes. La cinétique d'adsorption des colorants suit le modèle de pseudo second ordre. L'isotherme d'adsorption est très bien décrite par le modèle de Langmuir pour les deux colorants. Les capacités d'adsorption de  $P_2$  et de  $P_2+BM$  sont de 192, 307 mg. g<sup>-1</sup> et 250,468 mg. g<sup>-1</sup> respectivement. La température possède un effet positif sur l'adsorption du (BM) par  $P_2$  et sur l'adsorption du (AB 113) par  $P_2+BM$ . Les valeurs de l'enthalpie montrent que l'adsorption de ces deux colorants est de nature physique.

**Mots clés :** Composites, Adsorption, Colorant (BM), Colorant (AB 113).

## Abstract

Wastewater discharged by the textile industry causes a lot of environmental damage. Certain pollutants present in these wastewaters, such as dyes and surfactants, have proven to be recalcitrant to conventional physicochemical methods and not very biodegradable. Conventional methods of treatment remain ineffective and their toxicity in the waste water often used by farmers can cause quite serious health problems. Our study is based on the preparation of the composites by bentonite modification  $P_1$ ,  $P_2$  and  $P_2+BM$  for dye adsorption of methylene blue (BM) and acid blue (AB113). The influence of several factors such as pH, concentration, has been studied. The equilibrium time of the adsorption of (BM) and (AB113) on  $P_2$  and  $P_2+BM$  respectively is 180 minutes. The adsorption kinetics of the dyes follows the pseudo-second order model. The adsorption isotherm is very well described by the Langmuir model for both dyes. The adsorption capacities of  $P_2$  and  $P_2+BM$  are 192.307 mg. g<sup>-1</sup> and 250.468 mg. g<sup>-1</sup> respectively. The temperature has a positive effect on the adsorption of (BM) by  $P_2$  and on the adsorption of (AB 113) by  $P_2+BM$ . The values of the enthalpy show that the adsorption of these two dyes is physical nature.

**Key words:** Composites, adsorption, (BM) dye,(AB 113) dye.